



Physique des plasmas denses : le mélange hydrogène-hélium dans les intérieurs planétaires

François Soubiran

► To cite this version:

François Soubiran. Physique des plasmas denses : le mélange hydrogène-hélium dans les intérieurs planétaires. Sciences de la Terre. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2012. Français. NNT : 2012ENSL0746 . tel-00760002

HAL Id: tel-00760002

<https://theses.hal.science/tel-00760002>

Submitted on 3 Dec 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

Centre de Recherche Astrophysique de Lyon

THÈSE

en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'École Normale Supérieure de Lyon - Université de Lyon

Spécialité : Astrophysique

École Doctorale de Physique et Astrophysique de Lyon

Présentée et soutenue publiquement le 4 octobre 2012 par :

FRANÇOIS SOUBIRAN

Physique des plasmas denses : le mélange hydrogène-hélium dans les intérieurs planétaires

sous la direction de :

Gilles CHABRIER et Stéphane MAZEVET

et co-encadrée par :

Christophe WINISDOERFFER

Après avis de :

M. Alexander POTEKHIN

M. Gilles ZÉRAH

Devant la commission d'examen formée de :

| | | |
|-----------------------------|---|------------|
| M. Paul LOUBEYRE | Commissariat à l'Énergie Atomique, Arpajon, France | Président |
| M. Alexander POTEKHIN | Ioffe Physical-Technical Institute, Saint-Pétersbourg, Russie | Rapporteur |
| M. Gilles ZÉRAH | Commissariat à l'Énergie Atomique, Arpajon, France | Rapporteur |
| M. Gilles CHABRIER | École Normale Supérieure de Lyon, Lyon, France | Directeur |
| M. Stéphane MAZEVET | Laboratoire Univers et Théories, Meudon, France | Directeur |
| M. Christophe WINISDOERFFER | École Normale Supérieure de Lyon, Lyon, France | Membre |

Résumé

Les conditions thermodynamiques régnant au sein des planètes géantes telles que Jupiter, Saturne et bon nombre des exoplanètes découvertes quotidiennement, impliquent que les interactions entre particules – atomes, ions, électrons – sont prépondérantes dans les enveloppes planétaires, principalement composées d'hydrogène et d'hélium, et déterminent les propriétés mécaniques et thermiques de ces objets. La caractérisation de ces plasmas denses est donc cruciale pour comprendre la structure et l'évolution de ces planètes géantes.

Les simulations *ab initio*, utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, ont montré leurs performances pour la caractérisation des espèces pures dans leur phase plasma dense, en reproduisant correctement les résultats des expériences de chocs par laser haute-puissance. Néanmoins, des écarts importants perdurent entre modèles planétaires et observations. Ils sont attribués à la non-idéalité du mélange H-He et de possibles transitions de phase. Dans ce travail de thèse, ces méthodes numériques *ab initio* ont été appliquées au cas des mélanges H-He. L'étude thermodynamique a révélé des déviations sensibles par rapport aux prédictions obtenues pour des mélanges idéaux. Par ailleurs, les calculs des propriétés de transport (conductivité électrique, thermique, propriétés optiques...) ont montré une transition isolant-conducteur du mélange, notamment par l'ionisation de l'hydrogène. Celle-ci s'accompagne, dans un certain domaine de paramètres, d'une séparation de phase entre l'hydrogène conducteur et l'hélium neutre. Ces calculs ont également permis d'établir des diagnostics pour les expériences laser, afin de pouvoir corroborer cet ensemble de résultats et obtenir, à terme, une équation d'état fiable du mélange H-He, applicable aux planètes géantes.

Abstract

The thermodynamical conditions inside the giant planets – like Jupiter, Saturn or many of the daily discovered exoplanets – are such that the interactions between particles – atoms, ions, electrons – are highly dominant in the physics of giant planets envelopes, mostly made of hydrogen and helium in a plasma phase. The heat and mechanical properties of these planets are mainly determined by these interactions. Thus, it is of crucial interest to study these dense plasmas to understand the structure and the evolution of the giant planets.

The dense plasma phase of the pure compounds has been successfully characterized by *ab initio* simulations using density functional theory. For instance, they correctly reproduced the results obtained in high-power laser shock experiments. Nevertheless, large discrepancies remain between planetary models and observations. A proposed hypothesis is a strong influence of the H-He mixture non-ideality and possible phase separations. In this work, these *ab initio* numerical methods have been applied to the H-He mixtures. The thermodynamical study has shown sensitive deviations from ideal mixtures. The estimates of the transport properties (electrical and heat conductivities, optical properties...) indicate an insulator-conductor transition in the mixture, associated with hydrogen ionization. In some conditions, demixing of conducting hydrogen and neutral helium has also been observed. These computations have allowed us to determine pathways to verify our results through laser experiments. This is the first step in the establishment of a reliable equation of state of H-He mixtures, usable in giant planets modeling.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 1 |
| 1 Description d'un plasma et méthodes de simulation | 11 |
| 1.1 Introduction | 12 |
| 1.2 Approximation adiabatique | 13 |
| 1.3 Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité | 15 |
| 1.3.1 Le modèle de Thomas-Fermi | 15 |
| 1.3.2 L'équivalence de Hohenberg et Kohn | 17 |
| 1.3.3 Le système d'électrons indépendants de Kohn-Sham | 19 |
| 1.3.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité à température finie | 22 |
| 1.3.5 Fonctionnelle d'échange corrélation : entre LDA et GGA | 23 |
| 1.4 Résolution numérique et DFT | 25 |
| 1.4.1 Schéma numérique | 25 |
| 1.4.2 Théorème de Bloch et résolution des équations de Kohn-Sham | 25 |
| 1.5 Du centre ionique au pseudo-potentiel | 28 |
| 1.5.1 Le principe de la méthode PAW | 29 |
| 1.5.2 Calcul des observables dans le formalisme PAW | 32 |
| 1.5.3 Les pseudo-potentiels PAW de l'hydrogène et de l'hélium | 33 |
| 1.6 Dynamique des noyaux | 35 |
| 1.6.1 Équations du mouvement et résolution | 35 |
| 1.6.2 Extension à l'ensemble canonique : l'ensemble isocinétique | 36 |
| 1.7 Conclusion | 38 |
| 2 Analyse thermodynamique du mélange équimolaire hydrogène-hélium | 43 |
| 2.1 Introduction | 44 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.2 | Caractéristiques des simulations | 46 |
| 2.3 | Évolution des quantités thermodynamiques dans l'espace des paramètres | 47 |
| 2.4 | Prédiction de courbes Hugoniot pour les expériences | 50 |
| 2.4.1 | Principe expérimental | 50 |
| 2.4.2 | Construction des courbes Hugoniot <i>ab initio</i> | 51 |
| 2.4.3 | Résultats et comparaison | 52 |
| 2.5 | Conclusion | 53 |
| 3 | Dynamique, structure et composition du mélange équimolaire hydrogène-hélium | 59 |
| 3.1 | Introduction | 60 |
| 3.2 | Dynamique des noyaux et coefficients de diffusion | 60 |
| 3.2.1 | Coefficient de diffusion et simulations de dynamique moléculaire | 60 |
| 3.2.2 | Les coefficients de diffusion de l'hydrogène et de l'hélium dans le mélange équimolaire hydrogène-hélium. | 62 |
| 3.3 | Propriétés structurales | 64 |
| 3.3.1 | La fonction de distribution radiale : définition et calcul numérique | 64 |
| 3.3.2 | Étude de la structure du mélange hydrogène-hélium par la RDF | 66 |
| 3.4 | Composition du mélange | 71 |
| 3.4.1 | Fraction de dissociation dans des simulations <i>ab initio</i> | 71 |
| 3.4.2 | De l'hydrogène moléculaire à l'hydrogène dissocié dans le mélange hydrogène- hélium | 72 |
| 3.5 | Conclusion | 74 |
| 4 | Analyse des propriétés de transport du mélange équimolaire hydrogène-hélium | 79 |
| 4.1 | Introduction | 80 |
| 4.2 | Détermination des propriétés de transport à partir des résultats de DFT | 81 |
| 4.2.1 | Relation entre structure électronique et propriétés de transport | 81 |
| 4.2.2 | Mise en œuvre numérique | 84 |
| 4.3 | Les propriétés de transport dans le mélange hydrogène-hélium | 85 |
| 4.3.1 | La conductivité électrique | 85 |
| 4.3.2 | La conductivité thermique | 87 |
| 4.3.3 | La loi de Wiedemann-Franz | 88 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.3.4 | Les propriétés optiques | 90 |
| 4.4 | Des systèmes purs au mélange équimolaire | 91 |
| 4.4.1 | Retour sur la conductivité électrique | 91 |
| 4.4.2 | Retour sur la dissociation | 94 |
| 4.5 | Conclusion | 94 |
| 5 | Démixtion : de son existence et de sa détection expérimentale | 101 |
| 5.1 | Introduction | 102 |
| 5.2 | Existence de la démixtion | 102 |
| 5.2.1 | Observation <i>in situ</i> de la démixtion | 102 |
| 5.2.2 | Diagramme de phase | 104 |
| 5.3 | Évolution des propriétés de transport à la démixtion | 106 |
| 5.4 | Détection de la démixtion dans les expériences de chocs | 107 |
| 5.4.1 | Quelle stratégie expérimentale ? | 108 |
| 5.4.2 | Dynamique de la démixtion | 109 |
| 5.5 | Conclusion | 110 |
| | Conclusion | 113 |
| | Annexes | 117 |
| A | Les paramètres sans dimension d'un plasma dense | 119 |
| A.1 | Paramètre de couplage | 119 |
| A.2 | Longueur de De Broglie | 120 |
| A.3 | Énergie de Fermi | 121 |
| A.4 | Paramètre quantique ionique | 122 |
| A.5 | Le mélange hydrogène-hélium comme plasma dense | 124 |
| B | Onde de choc et relations de Rankine-Hugoniot | 127 |
| B.1 | Équations de Rankine-Hugoniot | 127 |
| B.2 | Illustration sur le cas du gaz parfait | 129 |
| C | La fonction radiale de distribution | 133 |
| C.1 | Définition de la fonction radiale de distribution (RDF) dans l'ensemble canonique | 133 |

| | | |
|----------|--|------------|
| C.2 | Discrétisation de la RDF pour une application numérique | 134 |
| D | Paramétrage des isochores pour le calcul des courbes Hugoniot du mélange hydrogène-hélium | 139 |

Introduction

Les planètes géantes, que ce soient les planètes joviennes de notre système solaire ou bien bon nombre des 777 exoplanètes découvertes à ce jour¹, font partie de ces objets astrophysiques qui, bien que très étudiés, laissent les scientifiques face à de nombreuses interrogations quant à leur histoire, ainsi même que leur structure actuelle. Depuis l'avènement de l'astrophysique moderne, la recherche de modèles toujours plus fins pour reproduire, par exemple, les relations masse-rayon des planètes géantes, n'a pas permis aux astrophysiciens de s'accorder sur une vision univoque de ces objets. De densité moyenne bien plus faible que celle des planètes telluriques, les planètes géantes recèlent néanmoins en leur sein des conditions de pression et température sans aucun équivalent sur Terre. Comme le montre la FIGURE 1,

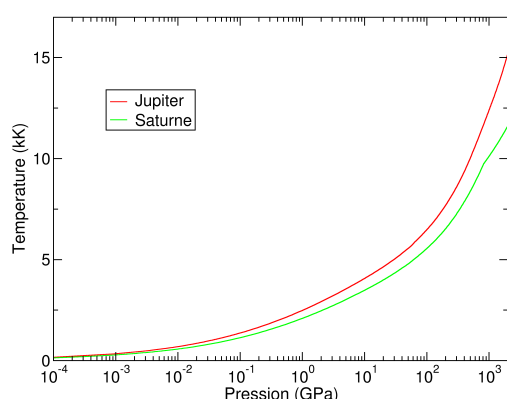


FIGURE 1 – Profils isentropiques pression-température des planètes Jupiter et Saturne d'après Leconte *et al.* [2].

si la température reste « raisonnable », la pression atteinte est, elle, très élevée. Or, la matière fortement comprimée présente des phases particulières aux propriétés physiques spécifiques. Et la prise en compte de ces effets dans les équations d'état, qui caractérisent le comportement thermodynamique de la matière, est loin d'être chose facile.

La FIGURE 2 présente un diagramme schématisant des différents états de la matière. Ainsi, si à température et pression ambiante, la matière est souvent sous une forme moléculaire, lorsque la température augmente, elle devient essentiellement atomique, les liaisons chimiques se dissociant par effet thermique. On peut généralement décrire ces deux états avec des modèles de type gaz parfait avec des corrections chimiques ou bien de type van der Waals². À plus haute température, les effets thermiques se communiquent aux électrons liés et entraînent une ionisation des atomes créant un plasma thermique. Les équilibres entre les différents degrés d'ionisation sont alors bien décrits par une équation de Saha [3]. Enfin, à plus haute température encore, la matière se trouve sous la forme d'un plasma entièrement ionisé, ou encore plasma cinétique, bien décrit en ne tenant compte que des effets cinétiques. Il s'agit typiquement

1. Décompte en date du 5 juillet 2012 par l'Encyclopédie des planètes extrasolaires [1].

2. Une telle approximation ne peut toutefois s'appliquer pour les formes les plus condensées de la matière.

des plasmas créés pour la fusion thermonucléaire contrôlée par confinement magnétique comme dans l'expérience ITER actuellement en cours de construction. Les effets de la pression sur la matière sont, eux, plus difficiles à appréhender. Lorsque la matière est comprimée, les distances entre les atomes se réduisent induisant des corrélations à plus ou moins longue distance, ce qui modifie notablement les comportements de la matière. En outre, les électrons étant des fermions, ils sont soumis

au principe d'exclusion de Pauli [5] et ils sont contraints de peupler les différents états quantiques liés de l'atome en conséquence. Or, lorsque la pression et donc la densité augmentent, le potentiel coulombien de chaque noyau est fortement perturbé par celui de son voisin et les états quantiques liés sont alors en nombre limité. Si la densité augmente encore, il arrive un seuil où le nombre d'états liés disponibles ne permet plus de contenir l'ensemble des électrons de l'atome. Il y a alors ionisation et l'atome devient un ion. On forme alors un plasma dense. Il est alors impératif de tenir compte des effets quantiques pour déterminer le comportement thermodynamique du matériau ce qui complique particulièrement la tâche. Or, la partie du diagramme de la FIGURE 2 qui correspond à la fois à l'ionisation thermique et par compression, et que l'on appelle le domaine de la matière dense et tiède (WDM pour *warm dense matter*), est exactement la région qui présente un intérêt très fort pour les intérieurs de planètes géantes car elle correspond aux conditions pression-température rencontrées au sein de ces objets. Il est donc crucial de réussir à décrire correctement les transitions qui interviennent, ainsi que les différentes phases du système.

Depuis maintenant plusieurs décennies, l'étude théorique de ces plasmas denses a mené à plusieurs modèles analytiques ou semi-analytiques avec plus ou moins d'approximations. Mais depuis les années 1990, l'avènement des calculateurs de grande capacité a permis le développement d'un arsenal de techniques numériques qui ont offert la possibilité de regarder plus finement les effets physiques de l'ionisation par compression et son impact sur les équations d'état. En particulier, des simulations dites *ab initio* ont vu le jour, reposant le plus possible sur les premiers principes. Il s'agit notamment des simulations de dynamique moléculaire quantique ou bien de type Monte-Carlo quantique. Enfin, des expériences de divers types (enclumes diamant, chocs, ...) ont permis de confirmer en partie les prédictions théoriques et numériques. Ces trois approches se sont révélées entièrement complémentaires dans l'étude des plasmas denses.

Dans le cas qui nous intéresse, les planètes géantes, les espèces qui sont prédominantes sont bien évidemment, l'hydrogène et l'hélium. Sans indication contraire à l'heure actuelle, on suppose que les

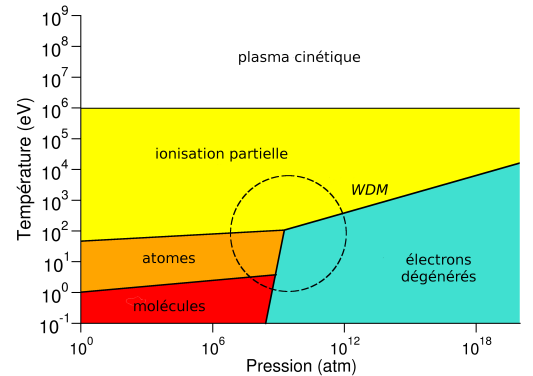


FIGURE 2 – Diagramme schématisé des phases de la matière dans des conditions extrêmes [4]. Les valeurs numériques sont indicatives et doivent être adaptées en fonction de l'espèce considérée.

abondances respectives de l'hydrogène et de l'hélium au sein des joviennes solaires sont les mêmes que celles du système solaire dans son ensemble, soit respectivement 91,2 % et 8,8 % en nombre [6]. Les autres éléments chimiques sont présents à l'état de traces par rapport à ces deux éléments ultra-majoritaires. Ce sont donc ces derniers qu'il convient d'étudier en premier lieu d'un point de vue thermodynamique.

L'hydrogène est donc le premier élément à considérer. Dans les conditions ambiantes comme pour les pressions de l'ordre de la dizaine de GPa et pour les températures inférieures à quelques milliers de kelvins, il se trouve sous forme moléculaire – dihydrogène. Froid, il se présente sous forme d'un cristal moléculaire. Plusieurs phases différentes ont été identifiées avec un point triple estimé à 130 K et 155 GPa [22–24]. Lorsque la température augmente, on atteint le solidus du dihydrogène qui devient un liquide moléculaire. Cette courbe de fusion présente, d'ailleurs, la propriété particulière d'avoir un maximum en température. En effet, les études numériques [20, 25] tendent à indiquer qu'au delà de 900 K, le solide cristallin n'existe plus. En outre, la phase liquide a elle aussi été intensément étudiée. Il a été montré notamment, que le dihydrogène se dissocie sous l'effet combiné de la

température et de la compression [20, 26, 27]. Mais l'analyse des conductivités électriques a laissé apparaître une concomitance entre la dissociation du dihydrogène et l'ionisation de l'hydrogène [13, 28, 29]. Cette transition a d'ailleurs été identifiée comme du premier ordre jusqu'à un point critique, par certains auteurs [27, 30], et a été nommée transition de phase plasma (PPT pour *plasma phase transition*), car il apparaît alors une phase liquide métallique de type plasma. La transition a des effets importants sur la thermodynamique du système comme le montrent les différents résultats obtenus pour les courbes Hugoniot (voir l'annexe B pour plus de détails) de l'hydrogène sur la FIGURE 3³. Un des effets de la dissociation/métallisation sur le Hugoniot est cette excursion en compression. Par ailleurs, au-delà de la thermodynamique, cette métallisation a des conséquences sur les propriétés physiques du matériau car il devient alors conducteur électrique et thermique. Enfin, des équations d'état diverses ont été pro-

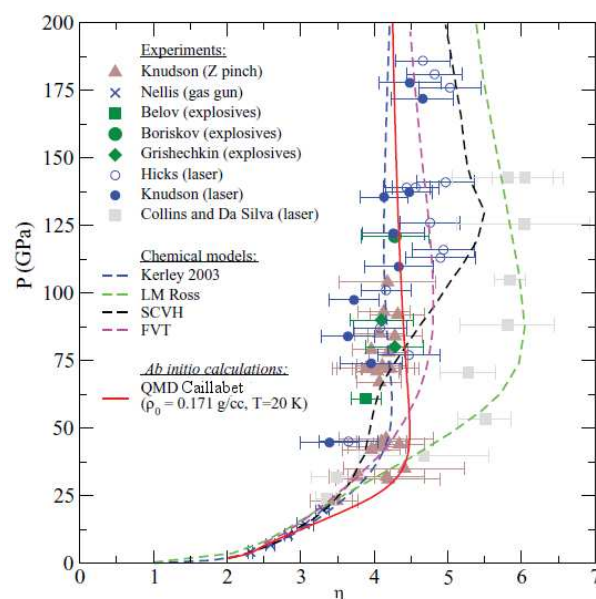


FIGURE 3 – Pression en fonction de la compression le long du Hugoniot principal du deutérium. Les symboles correspondent aux résultats d'expériences de chocs par Z-machine (\blacktriangle [7]), canon à gaz (\times [8]), explosifs (\blacksquare [9], \bullet [10], \blacklozenge [11]), lasers (\square [12, 13], \circ [14], \bullet [15]). Des prédictions de modèles chimiques semi-analytiques sont aussi présentés (— — [16], — — [17], — — [18], — — [19]), ainsi que de calculs *ab initio* (— [20]). Image extraite de [21].

3. On emploie du deutérium pour des raisons technologiques et en faisant l'hypothèse que la variété isotopique n'influence pas les propriétés thermodynamiques.

posées pour modéliser les comportements thermodynamiques de l'hydrogène dans toutes ses phases. Nous citerons par exemple, celle de Saumon-Chabrier-van Horn (SCvH) [18], semi-analytique, une des plus utilisées en astrophysique, et celle de L. Caillabet [20, 21], plus récente, qui repose sur des calculs numériques *ab initio*. Sur la FIGURE 5, nous avons retracé le diagramme de phases haute pression de l'hydrogène tel qu'il est actuellement estimé.

L'hélium, quant à lui, a une forme atomique dans les conditions ambiantes comme à haute pression. Les mesures expérimentales sous enclume diamant ont montré qu'à basse température, l'hélium se trouve dans un état cristallin [33, 34]. Toutefois, la faible différence de compacité entre les différentes structures, n'a pas permis, jusqu'à présent, de déterminer un diagramme de phase solide/solide unanimement accepté. Une extrapolation de la courbe de fusion expérimentale indique que dans le régime qui nous intéresse, de l'ordre de 100-1000 GPa, l'hélium est essentiellement liquide pour les températures supérieures à 2000-6000 K (en fonction de la pression), comme le montre le diagramme de la FIGURE 5. Par ailleurs, cette extrapolation apparaît confirmée par les calculs *ab initio* [35]. La phase liquide a elle aussi été intensément étudiée que ce soit analytiquement [36, 37], numériquement [38, 39] ou expérimentalement [31, 40, 41]. Le comportement thermodynamique commence à être relativement bien compris même si des écarts perdurent entre les équations d'état actuelles comme SCvH [18] ou bien Kerley-Sesame [32] et les expériences (voir les courbes Hugoniot sur la FIGURE 4). Il apparaît toutefois que la caractéristique la plus notable de l'hélium liquide soit son ionisation induisant une transition isolant/conducteur. Cependant, il n'y a pas d'accord unanime sur la localisation de cette transition. En effet, les modélisations issues des expériences tendraient à prédire une ionisation par compression dès 1-2 g/cm³, alors que les études analytiques et numériques la situent davantage vers 10 g/cm³ [42]. Par ailleurs, une question demeure : lors de la transition d'ionisation, celle-ci se fait-elle en deux étapes progressives ? Ou bien l'hélium perd-il ses deux électrons simultanément ? Il reste donc encore de nombreuses questions sur l'hélium qui devront être élucidées dans les prochaines années.

Concernant la thermodynamique du mélange H-He, et en particulier son équation d'état, une approche envisageable consiste à s'appuyer sur une loi linéaire de mélange à partir des équations d'état existantes de l'hydrogène et de l'hélium, et *modulo* leurs limites respectives. C'est par ce biais que les modèles actuels prédisent la structure interne de Jupiter et des autres planètes joviennes, ainsi que leur

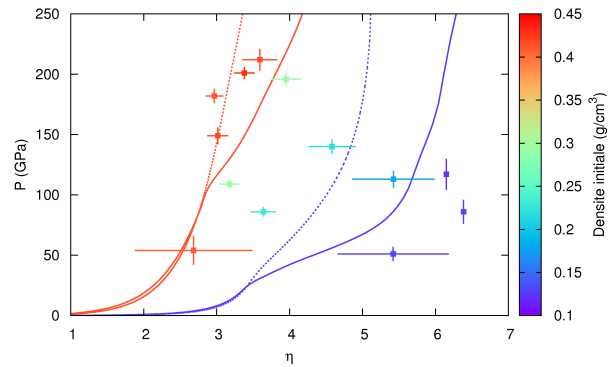


FIGURE 4 – Pression en fonction de la compression le long du Hugoniot de l'hélium avec différentes densités initiales. Les symboles sont les résultats expérimentaux de chocs par lasers [31]. Des prédictions issues des EOS SCvH (trait plein) [18] et Kerley (pointillés) [32] sont aussi indiquées.

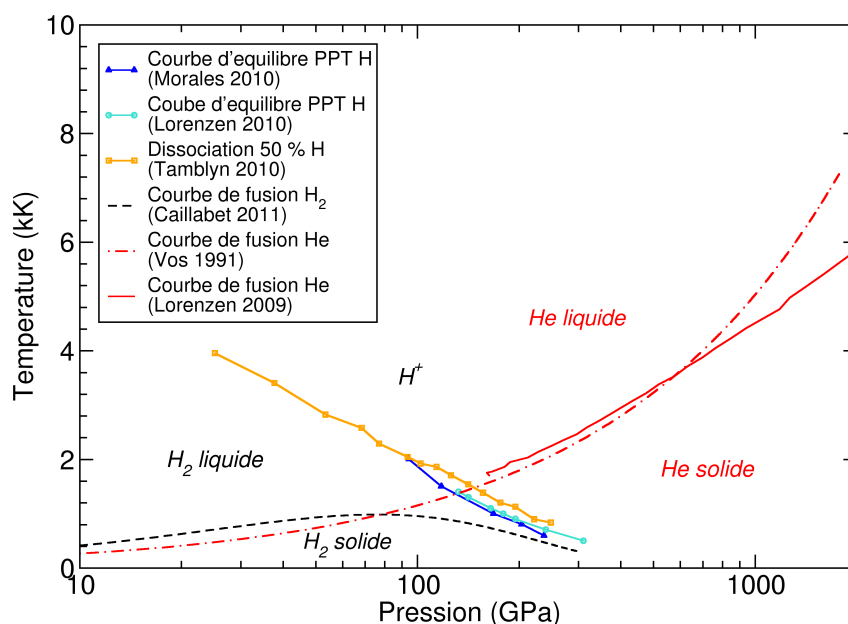


FIGURE 5 – Diagramme de phases de l’hydrogène et de l’hélium purs. La courbe de fusion de l’hydrogène est issue des calculs DFT de Caillabet *et al.* [20]. La courbe de fusion de l’hélium est une extrapolation des travaux de Vos *et al.* [33], corrigée par les calculs DFT de Lorenzen *et al.* [35]. La dissociation de l’hydrogène est celle prédite par Tamblyn *et al.* [28]. L’équilibre de phases prévu par la DFT lors de la PPT de l’hydrogène a été calculé par Morales *et al.* [30] et Lorenzen *et al.* [27].

évolution [43, 44]. C’est sur ce dernier point que le plus d’interrogations demeurent. En effet, les luminosités observées de Jupiter et Saturne présentent un écart important avec celles prédites à l’aide de simulations d’évolution : de l’ordre de 50 % pour Saturne par exemple [45]. Dès les années 1970, il a été suggéré que l’hélium – isolant – puisse se séparer de l’hydrogène – conducteur – pour des pressions de l’ordre du Mbar [46, 47] ce qui entraînerait la formation de gouttelettes riches en hélium qui sédimenteraient par gravité vers le cœur de la planète [48]. Ceci constituerait une source supplémentaire d’énergie interne pour la planète, augmentant, en conséquence, sa luminosité apparente [45, 49–53]. Ce serait donc une démixture qui serait à l’origine de cet excès de luminosité... c’est-à-dire, des effets non idéaux qui ne peuvent apparaître dans une équation d’état définie à partir d’une loi de mélange idéal.

Depuis, les expérimentateurs ainsi que les numériciens et théoriciens ont essayé de mettre en évidence cette démixture. Des travaux à basse température ont montré qu’une démixture pouvait avoir lieu [54, 55], mais il s’agissait alors de conditions froides où l’hydrogène est non conducteur. Il a donc fallu attendre les années 2000 pour obtenir les premières estimations numériques *ab initio* [35, 56, 57] qui tendent à indiquer l’existence d’une démixture mais dont la localisation reste encore incertaine vues les approximations utilisées (incertitude sur les intégrations thermodynamiques, utilisation d’un terme entropique idéal,...). Par ailleurs, il n’y a pour l’instant aucune expérience qui a pu mettre en évidence une telle démixture soit parce qu’elle n’a pas lieu dans les conditions explorées, soit parce que l’effet

sur les observables expérimentales est trop faible.

C'est donc dans ce contexte que nous avons choisi d'étudier le mélange hydrogène-hélium à l'aide de simulations *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons cherché à caractériser les effets de la non-idéalité du mélange sur les différentes propriétés physiques du matériau. En particulier, nous avons examiné les différences entre les transitions de phases dans les systèmes purs et celles qui ont lieu dans le mélange. Par ailleurs, nous avons également cherché à observer la démixtion et son impact sur les différentes grandeurs physiques, notamment les propriétés de transport du mélange. Celles-ci nous ont aussi permis de mieux comprendre les mécanismes microscopiques à l'œuvre lors de l'ionisation par compression et les effets sur les propriétés physiques du matériau.

Ce manuscrit se structure en cinq chapitres. Nous commencerons par expliquer les méthodes numériques utilisées en présentant leurs avantages et leurs limites. Nous explorerons ensuite les propriétés thermodynamiques du mélange H-He et les conséquences sur les observables dans les expériences de chocs. Le chapitre 3 est dévolu à l'étude des propriétés structurales, et dynamique du système. Nous poursuivrons par l'étude des propriétés de transport liées à la structure électronique du mélange. Enfin, nous utiliserons toutes ces observations pour examiner l'existence et les moyens de détection expérimentaux d'une transition de démixtion dans le mélange hydrogène-hélium.

Bibliographie

- [1] J. Schneider. L'Encyclopédie des planètes extrasolaires.
- [2] J. Leconte and G. Chabrier. A new vision of giant planet interiors : Impact of double diffusive convection. *A&A*, 540 :A20, April 2012.
- [3] M. N. Saha. Ionisation in the solar chromosphere. *Nature*, 105 :232, 1920.
- [4] S. Eliezer, A. Ghatak, and H. Hora. *Fundamentals of Equations of State*. World Scientific Publishing, 2002.
- [5] W. Pauli. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Z. Physik*, 31 :765, 1925. 10.1007/BF02980631.
- [6] Kaye and Laby. Tables of physical & chemical constants (16th edition 1995). 3.1.3 Abundances of the elements. Kaye & Laby Online. Version 1.0, 2005.
- [7] M. D. Knudson, D. L. Hanson, J. E. Bailey, C. A. Hall, J. R. Asay, and C. Deeney. Principal Hugoniot, reverberating wave, and mechanical reshock measurements of liquid deuterium to 400 GPa using plate impact techniques. *Phys. Rev. B*, 69 :144209, Apr 2004.
- [8] W. J. Nellis, A. C. Mitchell, M. van Thiel, G. J. Devine, R. J. Trainor, and N. Brown. Equation-of-state data for molecular hydrogen and deuterium at shock pressures in the range 2–76 GPa (20–760 kbar)[sup a)]. *J. Chem. Phys.*, 79(3) :1480, 1983.
- [9] S. I. Belov, G. V. Boriskov, A. I. Bykov, R. I. Il'kaev, N. B. Luk'yanov, A. Y. Matveev, O. L. Mikhailova, V. D. Selemir, G. V. Simakov, R. F. Trunin, I. P. Trusov, V. D. Urlin, V. E. Fortov, and A. N. Shuikin. Shock compression of solid deuterium. *JETP Lett.*, 76(7) :433, 2002.
- [10] G. V. Boriskov, A. I. Bykov, R. I. Il'Kaev, V. D. Selemir, G. V. Simakov, R. F. Trunin, V. D. Urlin, V. E. Fortov, and A. N. Shuikin. Shock-wave compression of solid deuterium at a pressure of 120 GPa. *Dokl. Phys.*, 48(10) :553, OCT 2003.
- [11] S. K. Grishechkin, S. K. Gruzdev, V. K. Gryaznov, M. V. Zhernokletov, R. I. Il'kaev, I. L. Iosilevskii, G. N. Kashintseva, S. I. Kirshanov, S. F. Manachkin, V. B. Mintsev, A. L. Mikhailov, A. B. Mezhevov, M. A. Mochalov, V. E. Fortov, V. V. Khrustalev, A. N. Shuikin, and A. A. Yukhimchuk. Experimental measurements of the compressibility, temperature, and light absorption in dense shock-compressed gaseous deuterium. *JETP Lett.*, 80(6) :398–404, 2004.

- [12] L. B. Da Silva, P. Celliers, G. W. Collins, K. S. Budil, N. C. Holmes, T. W. Barbee Jr., B. A. Hammel, J. D. Kilkenny, R. J. Wallace, M. Ross, R. Cauble, A. Ng, and G. Chiu. Absolute equation of state measurements on shocked liquid deuterium up to 200 GPa (2 Mbar). *Phys. Rev. Lett.*, 78 :483, Jan 1997.
- [13] G. W. Collins, L. B. Da Silva, P. M. Celliers, D. M. Gold, M. E. Foord, R. J. Wallace, A. Ng, S. V. Weber, K. S. Budil, and R. Cauble. Measurements of the equation of state of deuterium at the fluid insulator-metal transition. *Science*, 281(5380) :1178, AUG 21 1998.
- [14] D. G. Hicks, T. R. Boehly, P. M. Celliers, J. H. Eggert, S. J. Moon, D. D. Meyerhofer, and G. W. Collins. Laser-driven single shock compression of fluid deuterium from 45 to 220 GPa. *Phys. Rev. B*, 79 :014112, Jan 2009.
- [15] M. D. Knudson and M. P. Desjarlais. Shock compression of quartz to 1.6 TPa : Redefining a pressure standard. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :225501, Nov 2009.
- [16] G. I. Kerley. Tech. rep. sand2003-3613. Technical report, Sandia national laboratories, 2003.
- [17] M. Ross. Linear-mixing model for shock-compressed liquid deuterium. *Phys. Rev. B*, 58 :669, Jul 1998.
- [18] D. Saumon, G. Chabrier, and H. M. van Horn. An equation of state for low-mass stars and giant planets. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 99(2) :713, AUG 1995.
- [19] H. Juranek and R. Redmer. Self-consistent fluid variational theory for pressure dissociation in dense hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 112(8) :3780, FEB 22 2000.
- [20] L. Caillabet, S. Mazevet, and P. Loubeyre. Multiphase equation of state of hydrogen from *ab initio* calculations in the range 0.2 to 5 g/cc up to 10 eV. *Phys. Rev. B*, 83 :094101, Mar 2011.
- [21] L. Caillabet. *Équation d'état ab initio de l'hydrogène dans la matière dense et tiède et application à l'implosion de cibles pour la fusion par confinement inertiel*. PhD thesis, Polytechnique, 2011.
- [22] H. Mao and R. J. Hemley. Ultrahigh-pressure transitions in solid hydrogen. *Rev. Mod. Phys.*, 66 :671, Apr 1994.
- [23] R. J. Hemley and H. K. Mao. Phase transition in solid molecular hydrogen at ultrahigh pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :857, Aug 1988.
- [24] Hector E. Lorenzana, Isaac F. Silvera, and Kenneth A. Goettel. Evidence for a structural phase transition in solid hydrogen at megabar pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 63 :2080, Nov 1989.
- [25] S. A. Bonev, E. Schwegler, T. Ogitsu, and G. Galli. A quantum fluid of metallic hydrogen suggested by first-principles calculations. *Nature*, 431 :669, 2004.
- [26] J. Vorberger, I. Tamblyn, B. Militzer, and S. A. Bonev. Hydrogen-helium mixtures in the interiors of giant planets. *Phys. Rev. B*, 75 :024206, Jan 2007.

-
- [27] W. Lorenzen, B. Holst, and R. Redmer. First-order liquid-liquid phase transition in dense hydrogen. *Phys. Rev. B*, 82 :195107, Nov 2010.
- [28] I. Tamblyn and S. A. Bonev. Structure and phase boundaries of compressed liquid hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :065702, Feb 2010.
- [29] B. Holst, M. French, and R. Redmer. Electronic transport coefficients from *ab initio* simulations and application to dense liquid hydrogen. *Phys. Rev. B*, 83 :235120, Jun 2011.
- [30] M. A. Morales, C. Pierleoni, E. Schwegler, and D. M. Ceperley. Evidence of a first-order liquid-liquid transition in high-pressure hydrogen from *ab initio* calculations. *PNAS*, 107(29) :12799, 2010.
- [31] P. M. Celliers, P. Loubeyre, J. H. Eggert, S. Brygoo, R. S. McWilliams, D. G. Hicks, T. R. Boehly, R. Jeanloz, and G. W. Collins. Insulator-to-conducting transition in dense fluid helium. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :184503, May 2010.
- [32] G. I. Kerley. Équation d'état hydrogène-hélium équimolaire. Com. priv.
- [33] W. L. Vos, A. de Kuijper, J.-L. Barrat, and J. A. Chouteau. High pressure phase diagram of helium-hydrogen calculated through fluid integral equations and density functional theory of freezing. *J. Phys. : Cond. Matt.*, 3(11) :1613, 1991.
- [34] P. Loubeyre, R. Letoullec, J. P. Pinceaux, H. K Mao, J. Hu, and R. J. Hemley. Equation of state and phase-diagram of solid He-4 from single-crystal X-ray-diffraction over a large P-T domain. *Phys. Rev. Lett.*, 71(14) :2272–2275, OCT 4 1993.
- [35] W. Lorenzen, B. Holst, and R. Redmer. Demixing of hydrogen and helium at megabar pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :115701, Mar 2009.
- [36] C. Winisdoerffer and G. Chabrier. Free-energy model for fluid helium at high density. *Phys. Rev. E*, 71 :026402, Feb 2005.
- [37] D. A. Young, A. K. McMahan, and M. Ross. Equation of state and melting curve of helium to very high pressure. *Phys. Rev. B*, 24 :5119, Nov 1981.
- [38] B. Militzer. Correlations in hot dense helium. *J. Phys. A : Math. Theor.*, 42(21) :214001, 2009.
- [39] P. M. Kowalski, S. Mazevet, D. Saumon, and M. Challacombe. Equation of state and optical properties of warm dense helium. *Phys. Rev. B*, 76 :075112, Aug 2007.
- [40] J. Eggert, S. Brygoo, P. Loubeyre, R. S. McWilliams, P. M. Celliers, D. G. Hicks, T. R. Boehly, R. Jeanloz, and G. W. Collins. Hugoniot data for helium in the ionization regime. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :124503, Mar 2008.
- [41] V. E. Fortov, V. Y. Ternovoi, M. V. Zhernokletov, M. A. Mochalov, A. L. Mikhailov, A. S. Filimonov, A. A. Pyalling, V. B. Mintsev, V. K. Gryaznov, and I. L. Iosilevskii. Pressure-produced ionization of nonideal plasma in a megabar range of dynamic pressures. *JETP*, 97(2) :259, 2003.

- [42] F. Soubiran, S. Mazevet, C. Winisdoerffer, and G. Chabrier. Helium gap in the warm dense matter regime and experimental reflectivity measurements. *Phys. Rev. B*, sub.
- [43] W. B. Hubbard. Structure of Jupiter : Chemical Composition, Contraction, and Rotation. *Astrophys. J.*, 162 :687, November 1970.
- [44] N. Nettelmann, B. Holst, A. Kietzmann, M. French, R. Redmer, and D. Blaschke. Ab Initio Equation of State Data for Hydrogen, Helium, and Water and the Internal Structure of Jupiter. *Astrophys. J.*, 683 :1217, August 2008.
- [45] J. J. Fortney and W. B. Hubbard. Effects of Helium Phase Separation on the Evolution of Extrasolar Giant Planets. *Astrophys. J.*, 608 :1039, June 2004.
- [46] R. Smoluchowski. Internal structure and energy emission of Jupiter. *Nature*, 215 :691, 1967.
- [47] R. Smoluchowski. Solid-State Convection on Jupiter. *Phys. Rev. Lett.*, 25 :693, Sep 1970.
- [48] E. E. Salpeter. On Convection and Gravitational Layering in Jupiter and in Stars of Low Mass. *Astrophys. J. Lett.*, 181 :L83, April 1973.
- [49] D. J. Stevenson and E. E. Salpeter. The phase diagram and transport properties for hydrogen-helium fluid planets. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 35 :221, October 1977.
- [50] W. B. Hubbard and H. E. Dewitt. Statistical mechanics of light elements at high pressure. VII - A perturbative free energy for arbitrary mixtures of H and He. *Astrophys. J.*, 290 :388, March 1985.
- [51] W. B. Hubbard, T. Guillot, M. S. Marley, A. Burrows, J. I. Lunine, and D. S. Saumon. Comparative evolution of Jupiter and Saturn. *Planetary and Space Science*, 47(10-11) :1175, 1999.
- [52] J. J. Fortney and W. B. Hubbard. Phase separation in giant planets : inhomogeneous evolution of Saturn. *Icarus*, 164(1) :228, 2003.
- [53] G. Chabrier. Plasma physics and planetary astrophysics. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 51(12) :124014, 2009.
- [54] P. Loubeyre, R. Le Toullec, and J. P. Pinceaux. Binary phase diagrams of H_2 -He mixtures at high temperature and high pressure. *Phys. Rev. B*, 36 :3723, Sep 1987.
- [55] A. de Kuijper, B. Smit, J. A. Schouten, and Michels J. P. J. Fluid fluid phase separation in a repulsive α -exp-6 mixture : a comparison with the full α -exp-6 mixture by means of computer simulations. *Europhys. Lett.*, 13(8) :679, 1990.
- [56] M. A. Morales, E. Schwegler, D. Ceperley, C. Pierleoni, S. Hamel, and K. Caspersen. Phase separation in hydrogen-helium mixtures at Mbar pressures. *PNAS*, 106(5) :1324, 2009.
- [57] W. Lorenzen, B. Holst, and R. Redmer. Metallization in hydrogen-helium mixtures. *Phys. Rev. B*, 84 :235109, Dec 2011.

Description d'un plasma et méthodes de simulation

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1.1 | Introduction | 12 |
| 1.2 | Approximation adiabatique | 13 |
| 1.3 | Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité | 15 |
| 1.4 | Résolution numérique et DFT | 25 |
| 1.5 | Du centre ionique au pseudo-potentiel | 28 |
| 1.6 | Dynamique des noyaux | 35 |
| 1.7 | Conclusion | 38 |

Dans cette partie, nous nous intéressons à la modélisation d'un système coulombien fortement couplé. Les régimes caractéristiques considérés nous contraignent à tenir compte d'effets quantiques notamment pour le cortège électronique. Nous verrons que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est un outil de choix dans l'étude d'un tel système. Nous présentons ici les principes fondateurs de cette méthode, ses approximations et ses limitations.

1.1 Introduction

La description de la matière, quel que soit son état (liquide, solide, plasma, métallique,...), n'est autre que l'étude, au moins au niveau microscopique, de l'interaction d'atomes/molécules entre eux, voire même, à un niveau plus élémentaire, de noyaux et d'électrons. C'est la manière la plus générale de décrire la matière : un ensemble de charges en interaction les unes avec les autres. Au niveau microscopique, le problème peut se résumer en une seule grandeur : le hamiltonien total \mathcal{H} , à partir duquel on peut déduire la dynamique du système ainsi que ses propriétés statistiques à l'équilibre. En posant N_n (resp. N_e) le nombre de noyaux (resp. d'électrons), \mathbf{R}_α le vecteur position du noyau α , \mathbf{P}_α son impulsion, M_α sa masse, Z_α son numéro atomique et, parallèlement, \mathbf{r}_i le vecteur position de l'électron i et \mathbf{p}_i son impulsion, alors le hamiltonien total (nous ne tenons pas compte ici des effets de spin) s'écrit ¹ :

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha}^{N_n} \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{2M_\alpha} + \sum_i^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} + \sum_{\alpha < \beta}^{N_n} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} + \sum_{i < j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{\alpha, i}^{N_n, N_e} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}. \quad (1.1)$$

Il s'agit donc d'un problème à N-corps où N est absolument vertigineux, car les propriétés thermodynamiques d'un système sont des propriétés macroscopiques et il est donc nécessaire d'étudier un système de taille macroscopique, dont l'ordre de grandeur est le nombre d'Avogadro ($N \sim \mathcal{N}_A$), pour accéder aux moyennes thermodynamiques.

L'outil numérique est absolument indispensable pour la modélisation et la caractérisation de ce type de systèmes. Les modèles analytiques fournissent d'excellentes descriptions asymptotiques des propriétés physiques de la matière. On pourra citer, par exemple, le modèle du gaz parfait, les corrections de Van der Waals à basse densité et température raisonnable, l'équation de Saha pour l'équilibre d'ionisation, ou bien à beaucoup plus hautes densités des modèles de type gaz de fermions dégénérés. En revanche, ces modèles ne donnent pas accès à une description suffisamment fine de la région intermédiaire où la matière s'ionise du fait de la densité tout en restant froide, ne permettant pas une approche purement cinétique ni même simplifiée de la matière. C'est ce que nous avons appelé en introduction la matière dense tiède (WDM).

Considérons maintenant quelques grandeurs caractéristiques du système. Les plasmas denses d'intérêt astrophysique, notamment dans les intérieurs planétaires, sont des plasmas d'hydrogène et d'hélium à des températures modérées de l'ordre de 10000 K et à des densités qui sont typiquement de l'ordre de 1 g/cm³. De telles densités pour l'hydrogène correspondent à une distance interatomique a de l'ordre de 1,2 Å. Une autre échelle de taille intéressante est la longueur d'onde de De Broglie $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$. Si l'on regarde le rapport de ces longueurs pour les noyaux, on trouve $\lambda_n/a \sim 0,1$, alors que pour les électrons, on trouve $\lambda_e/a \sim 4,5$. Cela signifie que les noyaux peuvent être considérés comme des objets

1. Nous avons utilisé ici, comme dans toute la suite, les unités atomiques avec $\hbar = m_e = e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$.

classiques, mais ce n'est pas le cas des électrons (voir l'Annexe A pour une discussion plus détaillée des nombres sans dimension, caractéristiques du problème). Il va être nécessaire de tenir compte des effets quantiques.

Ainsi, en quelques lignes, nous venons de dresser le tableau des principales difficultés que l'on va devoir surmonter pour étudier numériquement les plasmas denses. Nous sommes devant un problème à N-corps, au moins partiellement quantique, fortement couplé par des interactions par essence à longue portée et qui, dans l'idéal, devra être de taille macroscopique. Nous allons présenter dans ce qui suit des méthodes très performantes qui nous permettront de résoudre certaines difficultés. Nous en verrons les principes, les caractéristiques, sans omettre leurs limites. Tout ceci pour pouvoir les mettre en œuvre sur le système qui nous intéresse : le mélange hydrogène-hélium.

1.2 Approximation adiabatique

La première étape va être de réussir à découpler, au moins partiellement, la dynamique nucléaire de la dynamique électronique. En effet, on remarque que le hamiltonien total \mathcal{H} comme défini par l'équation (1.1) peut être scindé en deux hamiltoniens distincts : $\mathcal{H} = \mathcal{H}_n + \mathcal{H}_e$ qui se rapportent respectivement aux noyaux et aux électrons (à position des noyaux fixée). On a ainsi, d'une part,

$$\mathcal{H}_n = \sum_{\alpha}^{N_n} \frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \sum_{\alpha < \beta}^{N_n} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}; \quad (1.2)$$

d'autre part,

$$\mathcal{H}_e = \sum_i^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} + \sum_{i < j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{\alpha, i}^{N_n, N_e} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|}. \quad (1.3)$$

C'est le dernier terme dans (1.3) qui est une des grandes difficultés du problème car c'est lui qui couple les électrons et les ions. Toutefois, étant donnée la différence de masse entre électrons et noyaux ($M_{\alpha} \gg 1$) les temps caractéristiques associés à la dynamique des noyaux et à celle des électrons sont très différents. On peut donc simplifier le problème en considérant que les électrons réagissent instantanément à toute modification au niveau nucléaire. Ceci nous permet d'effectuer l'approximation dite de Born-Oppenheimer [1].

À température nulle, l'objectif est de trouver l'état propre fondamental du système. Soit $\Xi(\mathbf{R}^{N_n}, \mathbf{r}^{N_e})$ la fonction d'onde totale du système – où l'on a posé \mathbf{R}^{N_n} (resp. \mathbf{r}^{N_e}) le $3N_n$ (resp. $3N_e$) uplet de position des noyaux (resp. électrons), et $|\Xi\rangle$ le ket associé. L'équation aux valeurs propres à résoudre est alors :

$$\hat{\mathcal{H}}|\Xi\rangle = E|\Xi\rangle, \quad (1.4)$$

associée aux conditions aux limites que l'on aura prescrites par ailleurs (ce n'est pas l'objet pour l'instant). L'approximation de Born-Oppenheimer nous permet de découpler partiellement électrons et noyaux. La fonction d'onde totale s'exprime alors :

$$|\Xi\rangle = |\Phi\rangle \otimes |\Psi_{\mathbf{R}^{N_n}}\rangle. \quad (1.5)$$

Dans le membre de droite, le ket $|\Phi\rangle$ est associé à la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{R}^{N_n})$, relative aux noyaux, et $|\Psi_{\mathbf{R}^{N_n}}\rangle$ est associé à la fonction d'onde $\Psi_{\mathbf{R}^{N_n}}(\mathbf{r}^{N_e})$, relative aux électrons dans un potentiel déterminé par les positions des noyaux \mathbf{R}^{N_n} . Ce dernier est solution de l'équation suivante :

$$\hat{\mathcal{H}}_e |\Psi_{\mathbf{R}^{N_n}}\rangle = \epsilon |\Psi_{\mathbf{R}^{N_n}}\rangle. \quad (1.6)$$

Il s'agit d'une équation aux valeurs propres, à ceci près que les valeurs propres dépendent de la position des noyaux : $\epsilon = \epsilon(\mathbf{R}^{N_n})$. En réinjectant (1.6) et (1.5) dans le hamiltonien total, on obtient pour la partie nucléaire que :

$$\left(\hat{\mathcal{H}}_n + \epsilon(\mathbf{R}^{N_n}) \right) |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle. \quad (1.7)$$

Autrement dit, la partie nucléaire est résolue grâce au hamiltonien nucléaire modulé par un écrantage d'origine électronique, ce qui *in fine* n'a rien de surprenant.

Par ailleurs, à température finie T , il faut tenir compte des effets statistiques. Dans le formalisme canonique, on peut caractériser le système par sa fonction de partition :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \text{Tr}_{\mathbf{R}^{N_n}} \left\{ \text{Tr}_{\mathbf{r}^{N_e}} \left\{ \exp \left(-\beta (\hat{\mathcal{H}}_n(\mathbf{R}^{N_n}) + \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}^{N_e}, \mathbf{R}^{N_n})) \right) \right\} \right\} \\ &= \text{Tr}_{\mathbf{R}^{N_n}} \left\{ \exp \left(-\beta (\hat{\mathcal{H}}_n(\mathbf{R}^{N_n}) + \hat{\mathcal{F}}_e(\mathbf{R}^{N_n})) \right) \right\}, \end{aligned} \quad (1.8)$$

où Tr est l'opérateur trace, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et $\hat{\mathcal{F}}_e$ n'est autre que l'opérateur énergie libre électronique que l'on a posé comme

$$\hat{\mathcal{F}}_e = -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ \text{Tr}_{\mathbf{r}^{N_e}} \exp \left(-\beta \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}^{N_e}, \mathbf{R}^{N_n}) \right) \right\}. \quad (1.9)$$

On trouve donc que, cette fois-ci, c'est l'énergie libre des électrons qui intervient mais on peut scinder le problème en deux parties : une recherche de l'énergie-libre électronique pour un jeu de positions des noyaux puis un calcul de fonction de partition.

Dans tous les cas, l'approximation de Born-Oppenheimer nous permet de séparer la résolution du système complet en : une résolution, à positions des N_n noyaux fixées, du système des N_e électrons, suivie par la résolution du système des noyaux « écrantés ». Étant donné les ordres de grandeurs présentés en introduction, la partie nucléaire pourra être traitée de manière classique. En revanche, pour le cortège électronique, on doit tenir compte des effets quantiques.

1.3 Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité

Nous avons vu que la partie électronique est décrite par un hamiltonien quantique appliqué à une fonction d'onde polyélectronique comme donné par l'équation (1.6). Ce système est certes exact et parfaitement défini – si associé aux conditions aux limites idoines –, mais il est aussi impossible à résoudre à l'heure actuelle, même numériquement, lorsque l'on considère un système électronique non trivial de taille importante (ne serait-ce qu'avec deux électrons, et la résolution du problème peut vite s'avérer très compliquée). Il est donc nécessaire de trouver une nouvelle formulation, avec des approximations relativement contrôlables, qui permette au moins une résolution numérique du système. Plusieurs approches ont été proposées. Nous pouvons citer, par exemple, les méthodes Hartree-Fock ou post-Hartree-Fock (méthode des interactions de configurations [2], ...), couramment utilisées en chimie, mais qui s'avèrent limitées dès lors que le nombre d'électrons devient grand, et inefficaces dans l'étude des métaux. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à une autre méthode, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui permet de transformer le problème en une minimisation d'une fonctionnelle, en utilisant un système fictif d'électrons indépendants.

1.3.1 Le modèle de Thomas-Fermi

Une première approche simplificatrice a été développée par L. Thomas et E. Fermi à la fin des années 1920 [3, 4]. Dans ce modèle, on suppose que l'espace est un assemblage de cellules cubiques de côté l indépendantes les unes des autres et contenant ΔN électrons considérés comme des fermions indépendants de spin 1/2 à température nulle. On fait alors l'approximation que chaque petite cellule est le lieu d'un puits de potentiel infini. La densité des états est alors aisément calculable [5], et on trouve :

$$g(\epsilon) = \frac{\pi}{2} \left(\frac{8m_e l^2}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}, \quad (1.10)$$

où ϵ est le niveau d'énergie considéré, h la constante de Planck et m_e la masse électronique. Par ailleurs, le taux d'occupation est donné par la distribution de Fermi-Dirac pour un gaz de fermions. À température nulle, il s'agit simplement d'une fonction seuil :

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \text{si } \epsilon \leq \epsilon_F; \\ 0 & \text{si } \epsilon > \epsilon_F, \end{cases} \quad (1.11)$$

où ϵ_F est l'énergie de Fermi du gaz d'électrons. L'énergie ΔE des électrons contenus dans la cellule est donnée par :

$$\Delta E = \int_0^{+\infty} \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \epsilon_F^{5/2}. \quad (1.12)$$

De la même manière, on peut relier le nombre d'électrons par cellule ΔN à l'énergie de Fermi, car on a :

$$\Delta N = \int_0^{+\infty} f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} l^3 \epsilon_F^{3/2}. \quad (1.13)$$

En inversant l'équation (1.13) et en remplaçant dans (1.12), on obtient alors :

$$\Delta E = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3}. \quad (1.14)$$

Si maintenant, on fait tendre l vers 0, rendant les cellules infinitésimales, le terme $\Delta N/l^3$ n'est autre que la densité électronique $n(\mathbf{r})$ au point \mathbf{r} et on peut intégrer l'énergie dans chaque cellule sur tout l'espace, ce qui donne l'énergie cinétique totale des électrons dans le modèle de Thomas-Fermi :

$$\mathcal{T}[n] = C_F \frac{\hbar^2}{m_e} \int n(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r}, \quad (1.15)$$

où nous avons posé $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$.

Cependant, nous avons supposé qu'il n'y avait pas d'interaction entre les électrons, ce qui serait oublier les interactions coulombiennes. Dans le modèle de Thomas-Fermi, l'énergie cinétique électronique n'est que fonction de la densité électronique locale ce qui permet de considérer un système coulombien en interaction, dont l'énergie totale du système est obtenue en ajoutant au terme cinétique les contributions électrostatiques. L'énergie totale s'exprime alors ² :

$$E[n] = C_F \int n(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} - \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} n(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (1.16)$$

Cette expression de l'énergie est une petite révolution car elle ne fait intervenir, pour une position des noyaux données, que la densité électronique locale $n(\mathbf{r})$. Si l'on ajoute une contrainte de normalisation portant sur le nombre total d'électrons du système,

$$N_e = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.17)$$

on peut déterminer le niveau fondamental du système par un principe variationnel sur $n(\mathbf{r})$:

$$\delta \left\{ E[n] - \mu \left(\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_e \right) \right\} = 0. \quad (1.18)$$

Le facteur μ dans cette dernière équation est un multiplicateur de Lagrange. Ceci nous mène alors à une

2. Les unités atomiques sont ici utilisées.

équation d'Euler-Lagrange du type :

$$\mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{5}{3} C_F n(\mathbf{r})^{2/3} - \sum_{\alpha}^{N_n} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.19)$$

Cette dernière équation ne porte que sur la densité électronique, il est alors possible de trouver une solution de manière auto-cohérente avec la contrainte imposée par (1.17). Ce modèle constitue certes une approximation assez forte du système. Toutefois, il jette les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui en est une généralisation exacte comme nous allons le voir dans les sections suivantes.

1.3.2 L'équivalence de Hohenberg et Kohn

L'expression de l'énergie totale sous la forme d'une fonctionnelle de la densité, à l'instar de ce qui a été fait dans le modèle de Thomas-Fermi, peut être généralisée comme nous allons le montrer. Repartons pour cela de l'équation complète sur les électrons à température nulle et de l'expression du hamiltonien quantique qui s'applique sur la fonction d'onde polyélectronique :

$$\mathcal{H}_e = \sum_i^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{\alpha, i}^{N_n, N_e} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|}, \quad (1.20)$$

avec une équation aux valeurs propres :

$$\hat{\mathcal{H}}_e |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (1.21)$$

À cette équation, des conditions aux limites doivent être adjointes, elles peuvent prendre plusieurs formes et nous verrons plus loin un choix possible. Nous nous contenterons de supposer, pour l'instant, qu'elles existent et qu'elles autorisent la résolution de ce problème aux valeurs propres. En écrivant $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, s)$ le quadruplet position et état de spin d'un électron, l'équation prend la forme, dans l'espace réel :

$$\left(\sum_i^{N_e} \frac{\Delta_i}{2} + \sum_i^{N_e} v(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) = E \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}), \quad (1.22)$$

où l'on a noté Δ_i l'opérateur laplacien par rapport aux coordonnées de position de l'électron i , et v le potentiel coulombien créé par les noyaux — il peut également inclure un potentiel extérieur qui ne dépend que de la position dans l'espace. La complexité de cette équation réside dans le fait que les électrons sont couplés entre eux de manière directe par l'intermédiaire du terme d'interaction entre électrons et indirecte par l'antisymétrie de la fonction d'onde Ψ . Supposons maintenant que le système

est dans son état fondamental Ψ d'énergie E . On a [6] :

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \mathcal{T} + V + U, \quad (1.23)$$

où l'on pose, en utilisant la notation $\mathbf{x}^{N_e} = \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}$:

$$\mathcal{T} = \frac{1}{2} \int \sum_i^{N_e} \Psi^* (\mathbf{x}^{N_e}) \Delta_i \Psi (\mathbf{x}^{N_e}) d\mathbf{x}^{N_e}, \quad (1.24)$$

$$V = \int \sum_i^{N_e} v(\mathbf{r}_i) \Psi^* (\mathbf{x}^{N_e}) \Psi (\mathbf{x}^{N_e}) d\mathbf{x}^{N_e}, \quad (1.25)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \Psi^* (\mathbf{x}^{N_e}) \Psi (\mathbf{x}^{N_e}) d\mathbf{x}^{N_e}, \quad (1.26)$$

Dans cet ensemble d'équations, on reconnaît les trois contributions qui interviennent dans l'énergie : le premier terme \mathcal{T} correspond à l'énergie cinétique des électrons, le deuxième V correspond à l'interaction des électrons avec le potentiel électrostatique nucléaire et le dernier U est le terme d'interaction entre électrons.

Par ailleurs, on définit la densité électronique de l'état fondamental par [7] :

$$n(\mathbf{r}) = N_e \int |\Psi|^2 (\mathbf{r}, s_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{N_e}. \quad (1.27)$$

P. Hohenberg et W. Kohn ont montré en 1964 [6] les deux propriétés suivantes :

1. *Il y a correspondance biunivoque entre le potentiel électrostatique extérieur v (à une constante additive près) et la densité électronique n liée au fondamental calculé à partir de ce potentiel.*

En effet, étant donnée la définition de la densité, il est clair que n est entièrement déterminée par la donnée du potentiel v . Par ailleurs, v est lui-même une fonctionnelle de n . Pour le montrer, supposons que ce n'est pas le cas et qu'il existe un potentiel v' ayant pour état fondamental Ψ' d'énergie E' mais associé à la même densité $n(\mathbf{r})$. v et v' étant différents (à moins que cela ne soit à une constante près), on a $\Psi' \neq \Psi$. Par minimalité de l'énergie de l'état fondamental et en supposant que celui-ci n'est pas dégénéré (une extension du théorème aux états dégénérés existe par ailleurs [7–10]), on a :

$$E' = \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} + \hat{V}' - \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (1.28)$$

soit encore :

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.29)$$

Le même calcul peut être fait en échangeant les rôles des grandeurs primées et non primées. On aboutit par addition des inégalités à :

$$E' + E < E + E'. \quad (1.30)$$

Cette contradiction montre donc que notre hypothèse initiale était erronée et on montre ainsi qu'il y a bien unicité du potentiel v donnant une telle densité n . Ceci implique alors que l'énergie du fondamental est une fonctionnelle de la densité $E[n]$ et il en est de même pour $F[n]$ définie par

$$E[n] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n]. \quad (1.31)$$

Le corollaire de cette première proposition est que les propriétés du système dans son état fondamental sont entièrement contenues dans la densité électronique $n(\mathbf{r})$ associée à ce fondamental.

2. *Pout toute densité $n(\mathbf{r})$ positive satisfaisant la condition $\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_e$, on a le critère de minimalité $\int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n] \geq E_0$ où E_0 est l'énergie du fondamental associé au potentiel v .*

On trouvera la preuve de cette inégalité dans l'article de Hohenberg et Kohn [6]. La puissance de cette inégalité est qu'elle nous offre un moyen de déterminer la densité n associée au fondamental par une simple minimisation de la fonctionnelle $E[n]$.

Ces deux propositions sont les pierres angulaires de la théorie de la fonctionnelle de la densité (abrégée DFT pour *density functional theory*). Toutefois, il reste encore à trouver des expressions complètes pour la fonctionnelle ainsi que des méthodes de minimisation autocohérente pour la résolution du problème.

1.3.3 Le système d'électrons indépendants de Kohn-Sham

Nous allons voir maintenant le système annexe proposé par W. Kohn et L. Sham en 1965. Il s'agit de se ramener à un système fictif d'électrons indépendants plongés dans un potentiel effectif. On peut alors effectuer la minimisation de l'énergie du système comme fonctionnelle de la densité à l'aide de cet « ansatz ». Tout d'abord, réécrivons l'équation (1.26). On a, par les propriétés d'antisymétrie de la fonction d'onde Ψ :

$$U = \frac{N_e(N_e - 1)}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \int |\Psi|^2(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s', \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) ds ds' d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_{N_e}, \quad (1.32)$$

équation que l'on peut réécrire en introduisant une nouvelle notation :

$$U = \iint \frac{n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (1.33)$$

où n_2 est un élément diagonal de matrice de densité sans spin du second ordre comme défini dans [7]. Cette fonction de deux variables peut être réécrite comme :

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) [1 + h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]. \quad (1.34)$$

Ainsi définie, la fonction h correspond à la fonction de corrélation de paire qui prend en compte tous les effets de corrélation intervenant dans le système polyélectronique. Au final, on a l'expression suivante pour U :

$$U = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (1.35)$$

On peut donc écrire, comme W. Kohn et L. Sham en 1965 [11] :

$$E[n] = \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[n], \quad (1.36)$$

où G est une fonctionnelle qui contient les termes cinétiques ainsi que l'ensemble des corrections quantiques. Ce que proposent W. Kohn et L. J. Sham dans leur article est de se ramener au cas d'un système d'électrons indépendants. Leur raisonnement est le suivant.

La fonctionnelle G peut être décomposée ainsi :

$$G[n] = \mathcal{T}_s[n] + E_{xc}[n], \quad (1.37)$$

avec \mathcal{T}_s qui correspond à l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants de densité locale $n(\mathbf{r})$ et E_{xc} l'énergie dite d'« échange-corrélation ». Celle-ci se décompose en deux parties :

- la différence entre l'énergie cinétique des électrons en interaction et celle d'un système semblable sans interaction $\mathcal{T}[n] - \mathcal{T}_s[n]$ (cette différence est supposée faible dans ce modèle) ;
- le dernier terme de corrélation quantique dans l'équation (1.35).

Or, si on applique maintenant le principe variationnel à l'équation (1.36), avec comme condition supplémentaire la stationnarité du nombre d'électrons $\int \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$, on trouve [11] :

$$\int \delta n(\mathbf{r}) \left[v_c(\mathbf{r}) + \frac{\delta \mathcal{T}_s}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} = 0 \quad (1.38)$$

$$\text{avec} \quad v_c(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (1.39)$$

$$\text{et} \quad v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.40)$$

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus dans le modèle de Thomas-Fermi, on remarque que cet ensemble d'équations correspond à ce que l'on obtiendrait pour un système d'électrons indépendants baignant dans le potentiel effectif $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r})$. L'idée de W. Kohn et L. Sham

est donc d'utiliser un système quantique d'électrons indépendants et de calculer la densité électronique associée pour résoudre le problème. On introduit alors les N_e orbitales (de Kohn-Sham) ψ_i qui satisfont le système suivant :

$$\begin{cases} \left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \\ v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \\ n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \end{cases} \quad (1.41)$$

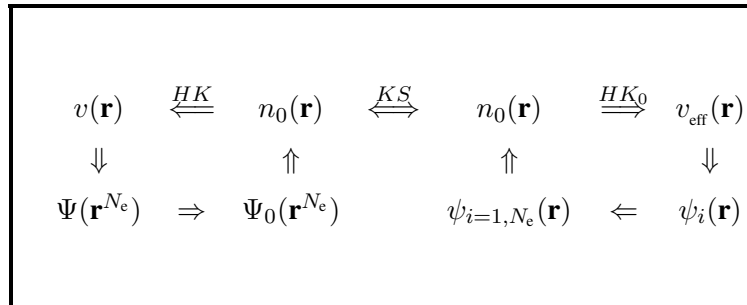
Ces équations couplées doivent être résolues de manière autocohérente en faisant une première hypothèse pour $n(\mathbf{r})$ qui détermine le potentiel effectif à partir duquel on calcule les orbitales ψ_i et donc une nouvelle densité, et ainsi de suite. Par ailleurs, il est très satisfaisant de voir apparaître un *potentiel* d'échange-corrélation qui permet de calculer des forces sur les noyaux au sens d'un gradient du potentiel.

Enfin, le niveau énergétique du fondamental de l'ensemble à N_e électrons se déduit aisément car, par définition, $\mathcal{T}_s[n] = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\Delta | \psi_i \rangle$ et on a donc, en utilisant (1.41) et (1.37) dans (1.36) :

$$E = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[n] - \int n(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (1.42)$$

On obtient ainsi l'énergie du système polyélectronique de manière exacte en le substituant par un système d'électrons indépendants – similaire à ce que l'on a pu voir dans le modèle de Thomas-Fermi (cf. section 1.3.1) – moyennant l'introduction d'un potentiel effectif v_{eff} dans lequel est inclus l'effet des corrections quantiques.

On peut résumer la méthode de Kohn-Sham par le schéma suivant [12] :



Alors que Hohenberg et Kohn (HK) assurent l'unicité de la densité électronique $n_0(\mathbf{r})$ associée au fondamental d'un système polyélectronique placé dans un potentiel $v(\mathbf{r})$, Kohn et Sham (KS) postulent l'existence d'un système d'électrons indépendants équivalent ayant la même densité électronique $n_0(\mathbf{r})$ dans le fondamental mais avec un potentiel effectif $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$.

Ce système auxiliaire de Kohn-Sham est très intéressant car il permet de passer du problème poly-

électronique à un système à électrons indépendants pour lequel on a pu notamment déterminer l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique. Par ailleurs, comme le système (1.41) repose sur une équation de Schrödinger monoélectrique, on doit pouvoir le résoudre, au moins numériquement, pour des conditions aux limites données, et à condition de connaître la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, ce qui sera l'objet de la section 1.3.5.

1.3.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité à température finie

Jusqu'ici, nous n'avons abordé que la recherche de l'état fondamental du système électronique. Or, celui-ci n'est pertinent qu'à température nulle ; à température finie, il faut tenir compte d'une partie des états excités. En 1964, N. Mermin a montré [13], avec des arguments très similaires à ceux développés par Hohenberg et Kohn, que le grand potentiel $\Omega(T, \mu)$ est lui aussi une fonctionnelle de la densité $n(\mathbf{r})$. La fonctionnelle prend alors la forme :

$$\Omega[n] = \int n(\mathbf{r}) (v(\mathbf{r}) - \mu) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + F[n], \quad (1.43)$$

où $F[n]$ est une fonctionnelle qui renferme les effets quantiques, cinétiques mais également entropiques. Comme pour la DFT à température nulle, on peut utiliser l'*ansatz* de Kohn et Sham, et l'on réécrit alors :

$$F[n] = \mathcal{T}_s[n] - T S_s[n] + F_{xc}[n], \quad (1.44)$$

où les deux premiers termes forment l'énergie libre du gaz d'électrons indépendants et $F_{xc}[n]$ est l'énergie libre d'échange-corrélation. Par ailleurs, on a également par minimisation [11] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \\ v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \\ n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \end{array} \right. \quad (1.45)$$

Dans l'équation (1.45), trois éléments distinctifs sont à noter par rapport à (1.41). Tout d'abord, le potentiel d'échange-corrélation se définit désormais par :

$$v_{xc} = \frac{\delta F_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.46)$$

Ensuite, en ce qui concerne la densité, nous avons pondéré les états de Kohn-Sham par un facteur de Fermi :

$$f_i = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_i - \mu)}}, \quad (1.47)$$

qui est la distribution pertinente dans un tel problème. Cependant cela implique cette fois-ci une somme théoriquement infinie sur tous les états possibles...

Enfin, dans le gaz de fermions indépendants à température finie, on a les deux relations suivantes :

$$\mathcal{T}_s = \sum_i^{\infty} f_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \Delta | \psi_i \rangle \quad (1.48)$$

$$\text{et } S_s = -k_B \sum_i^{\infty} [f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln(1 - f_i)], \quad (1.49)$$

ce qui donne, d'une manière similaire à ce que l'on obtenait pour (1.42), un grand potentiel :

$$\begin{aligned} \Omega[n] = & \sum_i^{\infty} f_i \epsilon_i + k_B T \sum_i^{\infty} [f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln(1 - f_i)] \\ & - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + F_{xc}[n] - \int n(\mathbf{r}) \frac{\delta F_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (1.50)$$

Ainsi, comme dans le cas à température nulle, il est possible de trouver un système à électrons indépendants équivalent, qui satisfait la même densité électronique minimisant le grand potentiel Ω . On peut donc résoudre le problème quantique polyélectronique à température finie de cette manière. Nous verrons comment procéder numériquement à la section 1.4, mais en attendant, il reste à déterminer les fonctionnelles d'échange-corrélation E_{xc} et F_{xc} .

1.3.5 Fonctionnelle d'échange corrélation : entre LDA et GGA

Dans les sections précédentes, nous avons vu que nous pouvions ramener le problème quantique d'électrons dans un potentiel extérieur au cas virtuel d'électrons *indépendants* plongés dans un potentiel effectif afin de déterminer la densité électronique réelle qui minimise l'énergie (ou le grand potentiel à température finie) du système réel. Cependant, ceci est conditionné par la connaissance de la fonctionnelle de la densité correspondant à la partie échange-corrélation propre au système polyélectronique. Il faut attirer l'attention sur le fait que même si jusqu'ici la théorie de la fonctionnelle de la densité est exacte, l'expression de ces fonctionnelles sera l'occasion de certaines approximations.

La première idée est de supposer que la densité électronique n'est que faiblement inhomogène, sans fortes variations. On peut alors procéder à une approximation locale de densité (LDA pour *local density approximation*), c'est-à-dire que l'on va considérer que localement la densité est constante et que l'on peut déterminer en ce lieu la fonctionnelle par la valeur de la densité en ce point. Cela revient à négliger tout les effets de gradients et les phénomènes à longue distance qui s'écarteraient fortement de

l'homogénéité. On écrit alors :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (1.51)$$

où les flèches \uparrow et \downarrow indiquent que l'on sépare les états de spin.

Dans le cas du gaz d'électrons homogène non polarisé – nous oublierons ici les états de spin –, on peut scinder le terme d'échange-corrélation en une partie échange et une autre purement corrélation $\epsilon_{xc}^{hom} = \epsilon_x^{hom} + \epsilon_c^{hom}$. Le premier terme peut être calculé à la manière de P. Dirac dans l'extension du modèle de Thomas-Fermi [14], ce qui donne l'expression :

$$\epsilon_x^{hom}(n_0) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n_0^{1/3}. \quad (1.52)$$

En revanche, pour la partie corrélation, il n'existe pas de calcul exact. Il est nécessaire de recourir à certaines approximations supplémentaires ou bien à des modélisations de résultats numériques obtenus par d'autres biais [12]. Une paramétrisation performante a été fournie par des calculs Monte-Carlo notamment [15]. Il reste ensuite à déterminer le potentiel d'échange-corrélation v_{xc}^{LDA} . Par définition, on a (voir l'équation (1.40)) :

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n(\mathbf{r})} = \left[\epsilon_{xc}^{hom} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}}{\partial n} \right]_{\mathbf{r}}. \quad (1.53)$$

La notation $[f]_{\mathbf{r}}$ signifie que l'on prend la valeur en \mathbf{r} de la fonction f entre les crochets.

La LDA s'est révélée particulièrement performante pour bon nombre de problèmes étudiés par la méthode de la DFT. Toutefois, on a parfois besoin d'explorer des cas où la densité varie fortement dans les régions proches des noyaux. Il est alors nécessaire de modifier la fonctionnelle. Il existe une généralisation de la LDA, qui prend en compte les variations locales de densité. Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (GGA pour *generalized-gradient approximation*). La fonctionnelle prend alors la forme suivante :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n] &= \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) d\mathbf{r} \\ &= \int n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom}(n) f_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (1.54)$$

Dans cette équation, f_{xc} est sans dimension et ne dépend généralement que de la densité et ses premières dérivées. Par ailleurs, ϵ_x^{hom} est l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons non polarisés (voir équation (1.52)). Il existe plusieurs paramétrisations différentes de f_{xc} . Une des plus connues est celle de Perdew, Burke et Ernzerhof [16] ; c'est celle que nous avons utilisée dans nos simulations numériques car elle s'est montrée très efficace dans les calculs *ab initio* de l'hydrogène [17]. Enfin, en ce qui concerne le potentiel d'échange-corrélation GGA, il faut inclure les dérivées par rapport au gradient de densité. On

obtient alors

$$v_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{GGA}}{\delta n(\mathbf{r})} = \left[\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n} - \nabla \cdot \left(n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n} \right) \right]_{\mathbf{r}}. \quad (1.55)$$

Enfin, il existe des extensions propres aux cas à température finie, avec notamment une meilleure prise en compte des effets entropiques. Nous citerons le travail de F. Perrot et M. Dharma-Wardana [18] à ce sujet. Toutefois nous avons pris le parti de conserver les fonctionnelles à température nulle comme approximation.

1.4 Résolution numérique et DFT

1.4.1 Schéma numérique

La résolution numérique du problème électronique doit suivre une stratégie adaptée car les temps de calcul peuvent très vite devenir prohibitifs. Le schéma suivi est un schéma autocohérent, c'est-à-dire que nous effectuons des itérations successives jusqu'à convergence de la solution. La première étape consiste à déterminer le potentiel effectif v_{eff} à partir d'une densité électronique *ad hoc*. La résolution des équations de Kohn-Sham permet de déterminer une nouvelle densité électronique. On recommence ensuite jusqu'à ce que la solution obtenue ne varie plus d'itération en itération (voir diagramme de la FIGURE 1.1).

1.4.2 Théorème de Bloch et résolution des équations de Kohn-Sham

Pour mettre en place ce schéma, il est nécessaire de résoudre les équations de Kohn-Sham. Il vient alors la question du choix des conditions aux limites car on ne pourra évidemment traiter qu'un nombre limité de noyaux et d'électrons. Étant donné les capacités de calcul actuelles, étudier un système de taille macroscopique est impossible. C'est pourquoi nous nous sommes restreints à un système microscopique que l'on étend de manière artificielle en le périodisant³. On place donc les noyaux dans une cellule primitive et le potentiel est périodisé à l'instar de ce que l'on fait en matière condensée avec les réseaux de Bravais. On a donc une cellule primitive de volume \mathcal{V}_p qui constitue un cristal macroscopique de volume \mathcal{V} par périodisation selon un réseau de Bravais. On peut choisir pour les fonctions d'ondes électroniques des conditions aux limites périodiques, sachant qu'à la limite où \mathcal{V} tend vers l'infini, tous les résultats doivent être équivalents et indépendants du choix des conditions aux limites [19]. Dans ces conditions, on peut appliquer le théorème de Bloch [20] aux fonctions d'onde monoélectroniques ψ_i , que

3. C'est aussi une méthode que l'on peut espérer être assez représentative d'un liquide, malgré l'ordre à longue portée dû à la réplication et ce à condition que le système microscopique répliqué soit suffisamment grand.

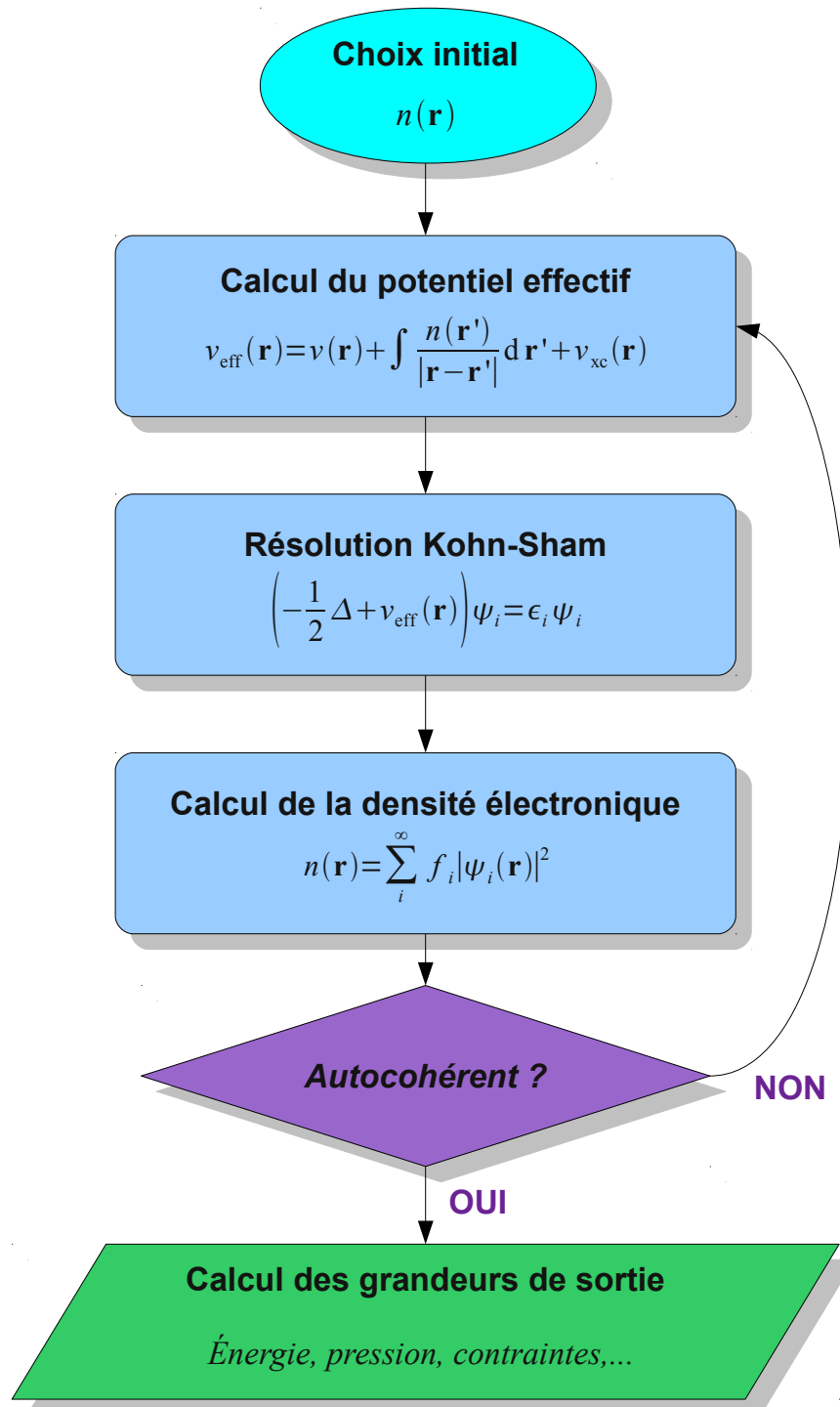


FIGURE 1.1 – Schéma numérique suivi pour la résolution DFT. On part d'une configuration des noyaux pour laquelle on présuppose une densité électronique. On démarre alors une boucle de calculs qui consiste à résoudre les équations de Kohn-Sham pour une densité donnée et donc un potentiel afin d'obtenir une nouvelle densité. On réitère jusqu'à la densité obtenue ne varie plus – à une incertitude près – d'itération en itération. On peut alors déterminer les propriétés du système électronique.

l'on peut alors écrire sous la forme [21]

$$\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \phi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.56)$$

où le vecteur \mathbf{k} est un point- \mathbf{k} de l'espace réciproque associé au cristal, et $\phi_i^{\mathbf{k}}$ est une fonction périodique de l'espace et de même période que la cellule primaire choisie. Celle-ci peut donc être développée en ondes planes et s'écrire

$$\phi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.57)$$

où les vecteurs \mathbf{G} sont les vecteurs du réseau réciproque de la maille primitive. On a donc la condition de discrétisation $\mathbf{G} \cdot \mathbf{l} = 2\pi m$, \mathbf{l} étant un vecteur du réseau de Bravais, et m un entier. En associant ces deux équations, on trouve un développement en ondes planes des fonctions d'onde :

$$\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (1.58)$$

Ce développement en onde plane fait apparaître clairement que le choix des points \mathbf{k} peut être limité à la première zone de Brillouin sans perte de généralité. On peut alors réécrire le développement précédent comme :

$$\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (1.59)$$

On doit donc chercher les états électroniques pour chaque point \mathbf{k} permis. La discrétisation en points \mathbf{k} est donnée par les conditions aux limites. Pour un cristal de volume \mathcal{V} , la discrétisation en volume dans l'espace des points \mathbf{k} est $\Delta^3\mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{V}}$. Cependant, les fonctions d'onde associées à deux points \mathbf{k} proches diffèrent très peu, de même que leurs contributions à la densité électronique. On peut donc restreindre fortement le nombre de points \mathbf{k} à explorer. En outre, l'utilisation des symétries du système permet encore de diminuer ce nombre. On utilise alors des grilles de points \mathbf{k} prédéfinies. Dans nos simulations, nous avons par exemple eu recours aux grilles de Monkhorst et Pack [22]. Il est alors nécessaire de vérifier la convergence de la simulation par rapport au choix et au nombre de ces points \mathbf{k} . Toutefois, pour la plupart des cas que nous avons explorés, nous avons obtenu une convergence à mieux que 2% sur les grandeurs thermodynamiques et autres quantités dynamiques en ne prenant que le point $\Gamma = (0, 0, 0)$, c'est-à-dire un seul point \mathbf{k} .

En revanche, pour chaque point \mathbf{k} exploré, la sommation sur les vecteurs \mathbf{G} est beaucoup plus critique. Elle est normalement infinie mais il se trouve que les coefficients $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ sont prépondérants pour de faibles énergies cinétiques $\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ [21]. Il est donc assez légitime de tronquer la sommation et de ne garder que les premiers termes. On choisit alors une énergie de coupure E_{cut} , qui définit, pour chaque point \mathbf{k} choisi, les \mathbf{G} qui servent à la sommation : on prend les vecteurs \mathbf{G} tels

que $\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cut}}$. Ainsi, on n'utilise plus qu'une base finie d'ondes planes pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Maintenant, si l'on insère (1.59) dans les équations de Kohn-Sham et en intégrant sur \mathbf{r} , on obtient la relation suivante :

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[-\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \tilde{v}_{\text{eff}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}, \quad (1.60)$$

où \tilde{v}_{eff} est la transformée de Fourier de v_{eff} . On remarque alors que le problème de Kohn-Sham se réduit à la diagonalisation d'une matrice hamiltonienne d'éléments $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$. La complexité du calcul réside dans la taille de cette matrice qui est directement donnée par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes E_{cut} . Or si l'on a un système où il faut résoudre à la fois les électrons de valence et ceux de cœur, qui eux sont très proches du noyau, l'énergie de coupure à utiliser peut-être très grande et le temps de calcul prohibitif. Une solution consiste à utiliser des pseudo-potentiels en lieu et place des noyaux et de leurs électrons de cœur comme nous allons le voir dans la section suivante.

1.5 Du centre ionique au pseudo-potentiel

Nous avons vu qu'un paramètre critique dans le temps de calcul est celui de l'énergie de troncature E_{cut} de la base des ondes planes. Pour optimiser le temps des simulations il faut donc trouver comment réduire ce seuil. Or, c'est près des noyaux que les variations les plus rapides de la fonction d'onde électronique sont attendues. En effet, près du noyau, le potentiel coulombien tend vers l'infini, or, en mécanique quantique, plus le puits de potentiel est profond et plus la fonction d'onde oscille à haute fréquence [23]. Cependant, nous ne pouvons nous affranchir de la partie proche du noyau : c'est notamment là que se trouvent les électrons de cœur et ils jouent un rôle important dans la structure électronique. Bon nombre de solutions ont été proposées depuis la mise en place de calculs numériques de DFT, depuis les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW pour *orthogonalized plane wave*) [24–27] jusqu'aux pseudo-potentiels dits à norme conservée [28] qui assurent une meilleure transférabilité du pseudo-potentiel aux différents cas d'utilisation (atome isolé, molécules, ions, cristaux,...). On trouvera une brève description des ces techniques dans le livre de R. Martin [12] ainsi que leurs avantages et inconvénients. Un des principaux inconvénients est qu'il y a une perte d'information entre la fonction d'onde réelle et celle effectivement calculée. Nous allons étudier dans cette section une méthode très performante qui repose sur des transformations mathématiques rigoureuses : la méthode *Projector augmented wave* (PAW).

1.5.1 Le principe de la méthode PAW

La méthode PAW a été développée par P. Blöchl en 1994 [29, 30]. L'idée est de trouver une transformation des fonctions d'onde qui permettent d'utiliser des fonctions d'onde fictives présentant moins d'oscillations près des noyaux. On cherche donc à passer de l'espace de Hilbert des fonctions d'onde $\{|\psi_n\rangle\}$ ⁴ solutions des équations de Kohn-Sham à un pseudo-espace (PS) de Hilbert de fonctions d'onde $\{|\tilde{\psi}_n\rangle\}$ qui seront plus douces, par une transformation linéaire :

$$|\psi_n\rangle = \mathcal{P}|\tilde{\psi}_n\rangle. \quad (1.61)$$

On remarque tout de suite qu'il est nécessaire de modifier les équations de Kohn-Sham. On doit résoudre cette fois-ci un problème de la forme :

$$\mathcal{P}^\dagger \hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}} \mathcal{P}|\tilde{\psi}_n\rangle = \epsilon_n \mathcal{P}^\dagger \mathcal{P}|\tilde{\psi}_n\rangle \quad (1.62)$$

Il reste maintenant à définir la transformation \mathcal{P} . Comme ce n'est que près des noyaux que la fonction d'onde oscille rapidement, on peut décomposer cette transformation ainsi :

$$\mathcal{P} = \mathbb{I} + \sum_{\alpha}^{N_n} \mathcal{P}_{\mathbf{R}_\alpha}, \quad (1.63)$$

où \mathbb{I} est l'opérateur identité, et $\mathcal{P}_{\mathbf{R}_\alpha}$ est un opérateur qui n'agit qu'à l'intérieur d'une sphère $\mathcal{S}_{\mathbf{R}_\alpha}$ de rayon r_{PAW} ⁵ qui entoure le noyau α en position \mathbf{R}_α . Ainsi les fonctions d'onde $|\psi\rangle$ et $|\tilde{\psi}\rangle$ sont identiques partout sauf au sein des régions de cœur $\mathcal{S}_{\mathbf{R}_\alpha}$. Pour définir ces transformations $\mathcal{P}_{\mathbf{R}_\alpha}$, on va considérer deux bases locales centrées sur le noyau α et restreinte à l'intérieur de la sphère PAW $\mathcal{S}_{\mathbf{R}_\alpha}$. La première base $\{|\phi_\nu^\alpha\rangle\}$ est relative aux vraies fonctions d'onde $|\psi_n\rangle$, la seconde $\{|\tilde{\phi}_\nu^\alpha\rangle\}$ aux $|\tilde{\psi}_n\rangle$. Ainsi, on a localement, dans la sphère $\mathcal{S}_{\mathbf{R}_\alpha}$, les deux décompositions suivantes :

$$|\psi_n\rangle = \sum_{\nu} c_{n,\nu}^\alpha |\phi_\nu^\alpha\rangle \text{ et } |\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_{\nu} \tilde{c}_{n,\nu}^\alpha |\tilde{\phi}_\nu^\alpha\rangle. \quad (1.64)$$

Un choix relativement naturel pour la base $\{|\phi_\nu^\alpha\rangle\}$ est de prendre les solutions de l'équation de Schrödinger associée à l'atome isolé de noyau α – les conditions aux limites étant fixées nulles à l'infini. Pour la base $\{|\tilde{\phi}_\nu^\alpha\rangle\}$, le choix est beaucoup plus libre et dépend des noyaux/atomes considérés. En revanche, on impose que :

$$\phi_\nu^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = \tilde{\phi}_\nu^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \text{ pour tout } \mathbf{r} \text{ tel que } |\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha| > r_{\text{PAW}}, \quad (1.65)$$

4. L'indice n est un indice quantique qui contient l'indice du point \mathbf{k} , l'indice de bande et éventuellement l'état de spin.

5. Ce rayon de coupure doit être choisi avec attention car tout ce qui suit suppose un non-recouvrement stricte des sphères $\mathcal{S}_{\mathbf{R}_\alpha}$.

où $\phi_\nu^\alpha(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \phi_\nu^\alpha \rangle$ et pareillement pour les objets tildés.

Le choix de ces bases permet de définir les transformations locales en imposant :

$$|\phi_\nu^\alpha\rangle = (\mathbb{I} + \mathcal{P}_{\mathbf{r}_\alpha}) |\tilde{\phi}_\nu^\alpha\rangle, \quad (1.66)$$

soit encore :

$$\mathcal{P}_{\mathbf{r}_\alpha} |\tilde{\phi}_\nu^\alpha\rangle = |\phi_\nu^\alpha\rangle - |\tilde{\phi}_\nu^\alpha\rangle, \quad (1.67)$$

ce qui définit complètement la transformation locale $\mathcal{P}_{\mathbf{r}_\alpha}$ ainsi que la transformation globale \mathcal{P} . Par ailleurs, comme il n'y a pas de recouvrement des sphères PAW et d'après l'égalité (1.65), on a :

$$|\phi_\nu^\alpha\rangle = \mathcal{P} |\tilde{\phi}_\nu^\alpha\rangle, \quad (1.68)$$

ce qui entraîne la relation suivante, au sein de la sphère PAW $\mathcal{S}_{\mathbf{r}_\alpha}$:

$$|\psi_n\rangle = \mathcal{P} |\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_\nu \tilde{c}_{n,\nu}^\alpha |\phi_\nu^\alpha\rangle. \quad (1.69)$$

Or par unicité de la décomposition sur une base, on a $c_{n,\nu}^\alpha = \tilde{c}_{n,\nu}^\alpha$ et donc que $|\psi_n\rangle$ et $|\tilde{\psi}_n\rangle$ ont la même décomposition sur leur base respective. En outre, comme on souhaite que \mathcal{P} soit linéaire, il faut que les coefficients $c_{n,\nu}^\alpha$ soient eux aussi des fonctionnelles linéaires de $|\tilde{\psi}_n\rangle$. Autrement dit, il existe une famille de projecteurs $\{|\tilde{p}_\nu^\alpha\rangle\}$ telle que

$$c_{n,\nu}^\alpha = \langle \tilde{p}_\nu^\alpha | \tilde{\psi}_n \rangle. \quad (1.70)$$

Ces projecteurs doivent respecter plusieurs propriétés. En effet, les sphères PAW ne se recouvrant pas, on doit avoir dans $\mathcal{S}_{\mathbf{r}_\alpha}$:

$$|\tilde{\psi}_n^\alpha\rangle \equiv \sum_\nu |\tilde{\phi}_\nu^\alpha\rangle \langle \tilde{p}_\nu^\alpha | \tilde{\psi}_n \rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle, \quad (1.71)$$

ce qui implique la relation de fermeture :

$$\sum_\nu |\tilde{\phi}_\nu^\alpha\rangle \langle \tilde{p}_\nu^\alpha| = \mathbb{I}, \quad (1.72)$$

et la relation d'orthonormalité :

$$\langle \tilde{p}_\nu^\alpha | \tilde{\phi}_\mu^\alpha \rangle = \delta_{\nu,\mu}, \quad (1.73)$$

au sein de la sphère $\mathcal{S}_{\mathbf{r}_\alpha}$. En revanche, nous n'avons pas de contrainte en dehors de la sphère PAW pour le projecteur. On peut toutefois, par commodité, et sans perdre en généralité, imposer qu'il soit nul en dehors de la sphère PAW. Enfin, d'après P. Blöchl, la façon la plus générale de choisir la famille de

projecteur est la suivante :

$$\langle \tilde{p}_\nu^\alpha | = \sum_\mu \left(\bar{M}_\alpha^{-1} \right)_{\nu,\mu} \langle g_\mu^\alpha |, \quad (1.74)$$

où $\{|g_\mu^\alpha\rangle\}$ est une famille linéairement indépendante de fonctions quelconques – avec éventuellement la contrainte d’un support fini, restreint à la sphère $S_{\mathbf{r}_\alpha}$ – et \bar{M}_α est une matrice dont les éléments sont $(\bar{M}_\alpha)_{\nu,\mu} = \langle g_\nu^\alpha | \tilde{\phi}_\mu^\alpha \rangle$.

Pour clore cette construction, en utilisant la relation de fermeture (1.72) et la définition (1.67), on a :

$$\mathcal{P}_{\mathbf{r}_\alpha} = \sum_\nu \mathcal{P}_{\mathbf{r}_\alpha} |\tilde{\phi}_\nu^\alpha\rangle \langle \tilde{p}_\nu^\alpha| = \sum_\nu \left(|\phi_\nu^\alpha\rangle - |\tilde{\phi}_\nu^\alpha\rangle \right) \langle \tilde{p}_\nu^\alpha|, \quad (1.75)$$

soit en sommant sur tous les noyaux :

$$\mathcal{P} = \mathbb{I} + \sum_\alpha \sum_\nu \left(|\phi_\nu^\alpha\rangle - |\tilde{\phi}_\nu^\alpha\rangle \right) \langle \tilde{p}_\nu^\alpha|. \quad (1.76)$$

Ainsi, en revenant aux fonctions d’ondes – et à leur projection dans l’espace réel –, on a :

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) + \sum_\alpha \sum_\nu \left(\phi_\nu^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) - \tilde{\phi}_\nu^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \right) \langle \tilde{p}_\nu^\alpha | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (1.77)$$

où $\tilde{\psi}_n(\mathbf{r})$ est obtenu en résolvant l’équation aux valeurs propres (1.62).

La transformation associée à la décomposition (1.77) est entièrement définie par la donnée :

- d’une base complète de fonctions d’onde partielles $\{\phi_\nu^\alpha\}$;
- d’une base complète de pseudo-fonctions d’onde partielles $\{\tilde{\phi}_\nu^\alpha\}$ qui doit être la plus douce possible ;
- d’un jeu de projecteurs $\{\tilde{p}_\nu^\alpha\}$ qui satisfont la relation (1.74).

Les contraintes sur ces fonctions sont donc relativement faibles (complétion et forme des projecteurs) ce qui permet d’utiliser les degrés de libertés restant pour rendre les pseudo-fonctions d’onde les plus « douces » possibles. Par ailleurs, ces trois jeux de fonctions $\{\phi_\nu^\alpha\}$, $\{\tilde{\phi}_\nu^\alpha\}$ et $\{\tilde{p}_\nu^\alpha\}$ sont indépendants du système global étudié ; ils dépendent uniquement de l’élément chimique auquel appartient le noyau α . On doit donc pouvoir créer ces pseudo-potentiels PAW une fois pour toute pour chaque élément du tableau périodique. En fait, ce n’est pas tout à fait exact, car la transformation est aussi définie par le rayon de coupure r_{PAW} or celui-ci dépend du système étudié car il y a une contrainte de non-recouvrement des sphères PAW. Ainsi, en fonction des conditions de densité – et de température dans une moindre mesure – des pseudo-potentiels de rayons de coupure différents devront être utilisés. Par ailleurs, il est possible de procéder à une approximation dite de cœur figé pour certains éléments, consistant à considérer des états liés figés de l’élément qui nous intéresse et restreindre le calcul de DFT aux seuls

états de valence. Mais ceci dépend fortement du système que l'on souhaite étudier (système moléculaire, partiellement ionisé, haute densité, haute température,...) et il faudra créer des potentiels adaptés. Le détail de cette approximation pourra être trouvé dans l'article de P. Blöchl [29] et celui de C. Rostgaard [30].

En résumé, l'intérêt et la stratégie de la transformation PAW apparaît dans la décomposition (1.77). Les solutions des équations de Kohn-Sham $\hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}|\psi_n\rangle = \epsilon_n|\psi_n\rangle$, qui sont des fonctions oscillant doucement loin des noyaux mais rapidement près des cœurs, sont décomposées en :

- une partie oscillant doucement partout $\tilde{\psi}_n$, solution de $\mathcal{P}^\dagger \hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}} \mathcal{P}|\tilde{\psi}_n\rangle = \epsilon_n \mathcal{P}^\dagger \mathcal{P}|\tilde{\psi}_n\rangle$, et qui nécessite donc une grille dans l'espace de Fourier beaucoup moins fine et donc une énergie de coupure E_{cut} plus faible ;
- une partie oscillant rapidement mais localisée près des noyaux et qui s'en déduit par projection sur une base locale.

Cette méthode permet donc un gain de temps de calcul très important. C'est aussi une méthode sans perte d'information sur la fonction d'onde réelle car les bases locales sont complètes – même si dans l'application numérique, ce n'est plus exactement vrai – et les pseudo-potentiels calculés sont d'une grande transférabilité d'un système à l'autre.

1.5.2 Calcul des observables dans le formalisme PAW

Le formalisme PAW permet donc de calculer les fonctions d'onde sur une grille de Fourier plus espacée au prix de transformations locales du problème aux valeurs propres de Kohn-Sham. Il faut maintenant regarder comment calculer les moyennes d'observables dans ce schéma. Nous ne considérerons que des observables locales. Soit A une observable et \tilde{A} la pseudo-observable associée. La valeur moyenne est indépendante de la base, donc, en notant f_i le taux d'occupation de l'état i – on peut par exemple prendre une loi de Fermi-Dirac comme dans la section 1.3.4 –, on a $\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{A} | \tilde{\psi}_n \rangle$. On peut donc utiliser cette dernière égalité pour estimer $\langle A \rangle$. Comme $\tilde{A} = \mathcal{P}^\dagger A \mathcal{P}$, on a [29] :

$$\tilde{A} = A + \sum_{\alpha} \sum_{\mu, \nu} |\tilde{p}_{\mu}^{\alpha}\rangle \left(\langle \phi_{\mu}^{\alpha} | A | \phi_{\nu}^{\alpha} \rangle - \langle \tilde{\phi}_{\mu}^{\alpha} | A | \tilde{\phi}_{\nu}^{\alpha} \rangle \right) \langle \tilde{p}_{\nu}^{\alpha} |. \quad (1.78)$$

À partir de l'équation (1.78), on peut faire deux commentaires. Le premier est que l'on peut rajouter dans le membre de droite un terme additionnel de la forme

$$B - \sum_{\alpha} \sum_{\mu, \nu} |\tilde{p}_{\mu}^{\alpha}\rangle \langle \tilde{\phi}_{\mu}^{\alpha} | A | \tilde{\phi}_{\nu}^{\alpha} \rangle \langle \tilde{p}_{\nu}^{\alpha} |, \quad (1.79)$$

où B est un opérateur localisé dans les sphères PAW. Cette opération ne change en rien la valeur de $\langle A \rangle$

mais offre un degré de liberté supplémentaire pour adoucir les pseudo-fonctions d'onde. Le deuxième commentaire est illustratif. En effet, si l'on considère le cas de l'opérateur $|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|$, dont la valeur moyenne est la densité électronique associée, on a :

$$\begin{aligned}
 n(\mathbf{r}) &= \underbrace{\sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_n \rangle}_{\tilde{n}(\mathbf{r})} \\
 &+ \underbrace{\sum_{\alpha}^{N_n} \sum_{n,\mu,\nu} f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_{\mu} \rangle \langle \phi_{\mu} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_{\nu} \rangle \langle \tilde{p}_{\nu} | \tilde{\psi}_n \rangle}_{n_{S_{\mathbf{R}_{\alpha}}}(\mathbf{r})} \\
 &- \underbrace{\sum_{\alpha}^{N_n} \sum_{n,\mu,\nu} f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_{\mu} \rangle \langle \tilde{\phi}_{\mu} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_{\nu} \rangle \langle \tilde{p}_{\nu} | \tilde{\psi}_n \rangle}_{\tilde{n}_{S_{\mathbf{R}_{\alpha}}}(\mathbf{r})}, \tag{1.80}
 \end{aligned}$$

et on retrouve à nouveau une décomposition très similaire à ce que l'on avait sur les fonctions d'onde elles-mêmes (équation (1.77)). Nous n'entrerons pas plus dans les détails ici. Pour une extension à l'approximation des cœurs figés ainsi que pour les moyennes d'observables non locales, le lecteur se référera à profit aux articles de P. E. Blöchl [29, 31] et de N. A. W. Holzwarth [32].

1.5.3 Les pseudo-potentiels PAW de l'hydrogène et de l'hélium

Pour effectuer nos simulations, j'ai créé des pseudo-potentiels adaptés aux conditions de nos simulations. Le point critique dans les pseudo-potentiels PAW est qu'ils ne doivent jamais se recouvrir car sinon, les calculs sont erronés. Une certaine tolérance est acceptable mais dès que la densité augmente, il est crucial de réduire le rayon r_{PAW} de la sphère PAW. Afin de pouvoir explorer une gamme assez large de densités, deux jeux de potentiels ont été créés : un avec des rayons de coupure courts et l'autre avec des rayons plus grands permettant de diminuer l'énergie de coupure E_{cut} appliquée aux ondes planes.

Concernant le premier jeu de pseudo-potentiels, j'ai cherché à optimiser le rayon de coupure avec les propriétés du pseudo-potentiel. Une telle construction n'est pas chose facile même si le principe est assez clair car il n'y a pas unicité dans le choix des bases pour les pseudo-fonctions d'onde. Il est nécessaire de procéder par ajustements successifs afin de limiter d'éventuels problèmes numériques lors de l'utilisation des pseudo-potentiels dans les programmes de simulation de dynamique moléculaire. Par exemple, il faut s'assurer que les fonctions d'onde ϕ et $\tilde{\phi}$ sont commensurables en amplitude avec le projecteur \tilde{p} associé. Afin de trouver des solutions stables pour les pseudo-fonctions d'onde, j'ai pris un rayon de coupure de 0,7 bohr pour l'hydrogène et de 0,6 bohr pour l'hélium. Sur la FIGURE 1.2, sont tracés les ondes partielles ϕ , les pseudo-ondes partielles $\tilde{\phi}$ et les projecteurs associés pour l'hydrogène.

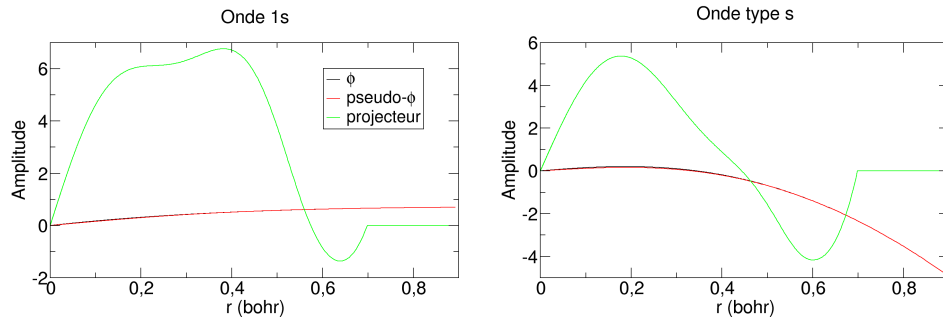


FIGURE 1.2 – Propriétés du pseudo-potential PAW de l'hydrogène pour un rayon de coupure $r_{\text{PAW}} = 0,7$ bohr avec deux fonctions d'onde de base de type s. Sur les deux graphiques, sont représentés ϕ , ϕ et \tilde{p} pour chaque pseudo-état.

Sur la FIGURE 1.3, les propriétés du pseudo-potential de l'hélium sont présentées. Seules deux fonctions d'onde et donc deux projecteurs ont été utilisés car sur un rayon aussi faible, les fonctions d'onde sont essentiellement assimilables à des fonctions d'onde de type s, ne donnant que des contributions négligeables par projection sur des ondes de type supérieur. Il n'y a donc pas (trop) de problème de complétion. Je n'entre pas dans le détail numérique qui ne présente que peu d'intérêt pour comprendre le principe. Tous les détails sont présentés sur le site internet du code ATOMPAW [33] que nous avons utilisé pour créer ces pseudo-potentiels.

Pour les simulations à plus basse densité, des pseudo-potentiels avec $r_{\text{PAW}} = 1,0$ bohr ont été créés pour l'hydrogène comme pour l'hélium. Ils incluent également des projecteurs sur des fonctions d'onde de type p, nécessaires pour une bonne fermeture de la base locale⁶. Les deux jeux de pseudo-potentiels ont ensuite été testés sur les courbes froides de l'hydrogène et de l'hélium. Les résultats sont présentés sur la FIGURE 1.4. Ils sont tout à fait cohérents entre eux ainsi qu'avec les simulations de Laurent Caillabet pour l'hydrogène et les expériences sous enclume à diamant [34] pour l'hélium.

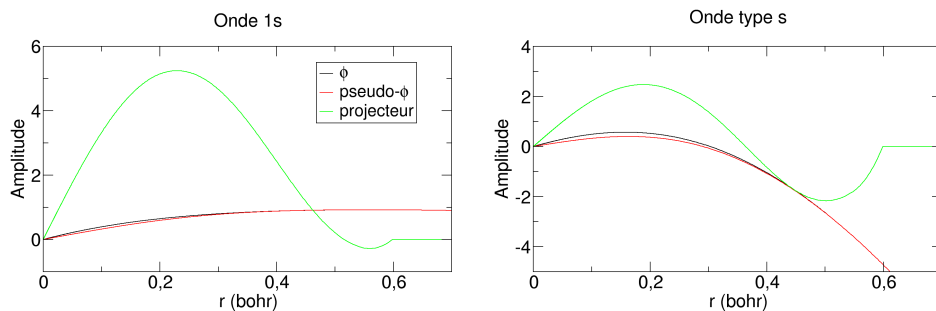


FIGURE 1.3 – Propriétés du pseudo-potential PAW de l'hélium pour un rayon de coupure $r_{\text{PAW}} = 0,6$ bohr avec deux fonctions d'onde de base de type s. Sur les deux graphiques, sont représentés ϕ , ϕ et \tilde{p} pour chaque pseudo-état.

6. On notera ici au passage, que la complétude, numérique, de la base PAW est dépendante de l'usage que l'on en fait, et ici, dépend du rayon de coupure r_{PAW} .

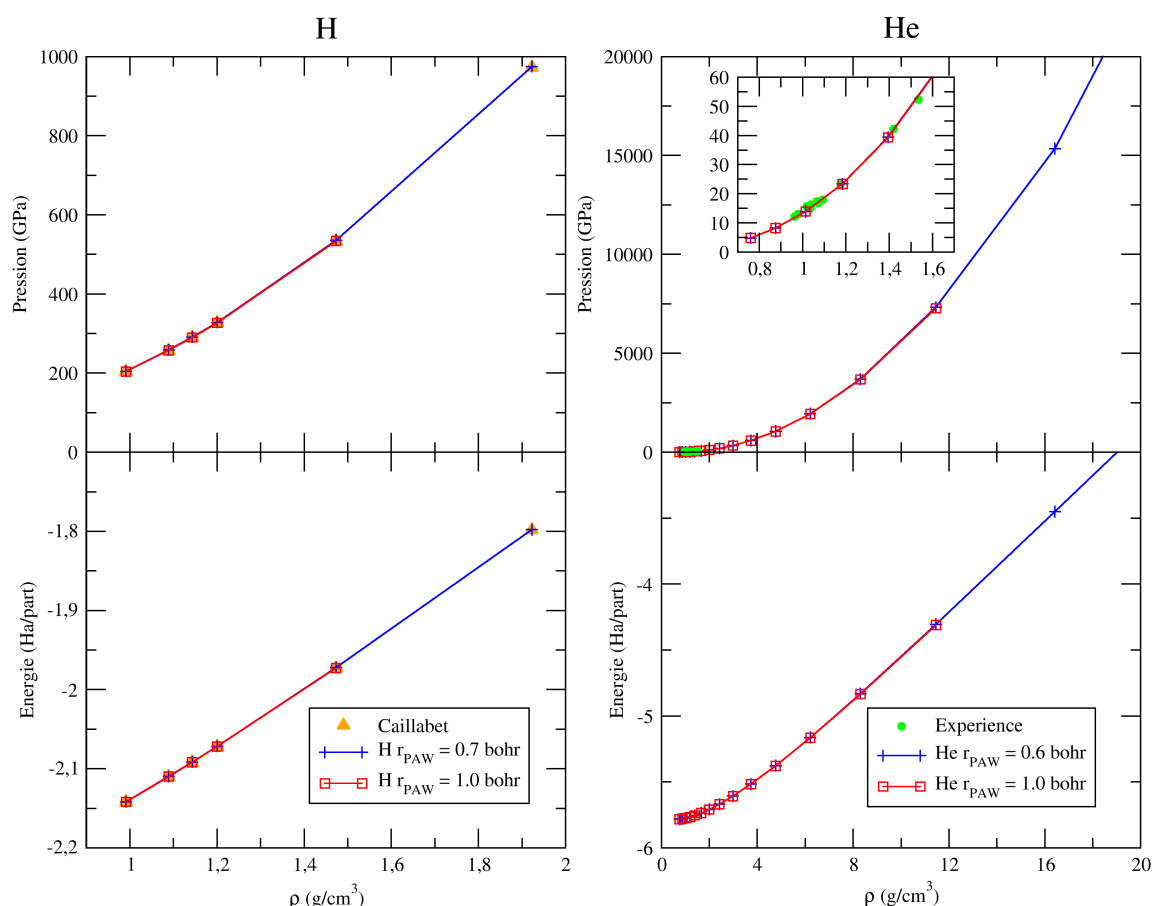


FIGURE 1.4 – Comparaison des calculs de pression et énergie totale effectués avec les pseudo-potentiels PAW pour de l’hydrogène et de l’hélium cryogénique. Sont également tracés les résultats de simulations antérieures de L. Caillabet pour l’hydrogène (communication personnelle) et de résultats d’expériences pour l’hélium [34].

1.6 Dynamique des noyaux

1.6.1 Équations du mouvement et résolution

Nous avons vu dans les paragraphes précédents comment résoudre la partie électronique du système avec des noyaux immobiles et obtenir l’énergie-libre électronique. Il s’agit maintenant de compléter le travail par le calcul de la trace sur les positions des noyaux dans l’expression de la fonction de partition (1.8) du paragraphe 1.2. Sous l’hypothèse d’ergodicité du système, nous allons préférer une forme dynamique pour ce problème plutôt qu’une analyse statistique. Ainsi, au lieu d’étudier toutes les configurations possibles, nous allons suivre la dynamique temporelle des noyaux qui doivent ainsi parcourir la partie « pertinente » de l’espace des phases. C’est ce que l’on appelle la dynamique moléculaire. Pour

ceci, on doit partir du lagrangien du système nucléaire qui prend la forme suivante :

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{N_n} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \delta}^{N_n} \frac{Z_{\alpha} Z_{\delta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\delta}|} - F_e(\mathbf{R}^{N_n}), \quad (1.81)$$

chaque noyau ayant une équation du mouvement de la forme

$$M_{\alpha} \frac{d^2 \mathbf{R}_{\alpha}}{dt^2} = \mathbf{F}_{\alpha} = \sum_{\delta \neq \alpha}^{N_n} \frac{Z_{\alpha} Z_{\delta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\delta}|^2} \mathbf{u}_{\alpha, \delta} + \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} F_e(\mathbf{R}^{N_n}), \quad (1.82)$$

où $\mathbf{u}_{\alpha, \delta}$ est le vecteur unitaire dirigé selon l'axe entre les noyaux α et δ , et $\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}$ est l'opérateur gradient par rapport aux coordonnées de position du noyau α .

Pour intégrer ces équations du mouvement il existe de multiples algorithmes différents (Euler, Runge-Kutta, algorithmes prédicteur-correcteur,...). On trouvera le détail de ces algorithmes ainsi que leurs avantages et inconvénients dans le livre de D. Frenkel et B. Smit [35]. En ce qui nous concerne, nous avons opté pour un algorithme de Verlet en position [36]. Ainsi, en introduisant le pas de temps numérique Δt , on obtient le système d'équations suivant sur la position et la vitesse de chaque noyau :

$$\begin{cases} \mathbf{R}_{\alpha}(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_{\alpha}(t) - \mathbf{R}_{\alpha}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_{\alpha}(t)}{M_{\alpha}} \Delta t^2 \\ \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}(t) = \frac{\mathbf{R}_{\alpha}(t + \Delta t) - \mathbf{R}_{\alpha}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \end{cases} \quad (1.83)$$

Cet algorithme est un algorithme d'ordre 3 en position, dit symplectique car il est symétrique par renversement du temps. Il permet donc une intégration relativement précise des équations du mouvement (ordre 3) tout en limitant les allocations mémoire (de par sa symétrie).

1.6.2 Extension à l'ensemble canonique : l'ensemble isocinétique

L'algorithme précédent ne permet d'obtenir qu'une trajectoire dans l'ensemble microcanonique. En effet, il n'y a aucun contrôle sur la température nucléaire, c'est l'énergie totale qui est *a priori* conservée. Toutefois, on peut étendre la résolution à un cas où la température est contrôlée. Soit T la température fixée, et β le paramètre associé. L'idée est alors de fixer l'énergie cinétique :

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{3N_n} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{M_{\alpha}}. \quad (1.84)$$

En notant U la partie potentielle du lagrangien L de l'équation (1.81), on peut montrer que la fonction de partition \mathcal{Z}^K associée à cet ensemble *isocinétique* est donnée par [37–39] :

$$\mathcal{Z}^K = \int d\mathbf{R}^{N_n} d\mathbf{P}^{N_n} \delta \left(\sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{M_\alpha} - \frac{3N_n}{\beta} \right) e^{-\beta U(\mathbf{R}^{N_n})}. \quad (1.85)$$

Cette intégrale est séparable entre positions et impulsions et on a :

$$\mathcal{Z}^K = \int d\mathbf{P}^{N_n} \delta \left(\sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{M_\alpha} - \frac{3N_n}{\beta} \right) \int d\mathbf{R}^{N_n} e^{-\beta U(\mathbf{R}^{N_n})}. \quad (1.86)$$

Dans cette dernière forme de la fonction de partition isocinétique, on reconnaît la même intégrale que dans la fonction de partition canonique en ce qui concerne la partie configurationnelle. En effet, on a dans l'ensemble canonique :

$$\mathcal{Z} = \int d\mathbf{P}^{N_n} \exp \left(-\beta \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{2M_\alpha} \right) \int d\mathbf{R}^{N_n} e^{-\beta U(\mathbf{R}^{N_n})}. \quad (1.87)$$

On a donc la même pondération dans l'espace des positions dans les ensembles isocinétique et canonique ce qui permet de garantir que les résultats obtenus dans les deux ensembles sont en adéquation [40], au moins à la limite thermodynamique, car alors, les intégrales impulsionnelles sont aussi équivalentes.

Les algorithmes permettant de conserver l'énergie cinétique sont nombreux. Nous citerons deux méthodes différentes. La première consiste à renormaliser les vitesses à chaque pas de temps [41]. Il s'agit d'une transformation homothétique qui permet de maintenir l'énergie cinétique inchangée. On a alors la transformation suivante :

$$\dot{\mathbf{R}}_\alpha(t) \rightarrow \sqrt{\frac{3N_n}{\beta \sum_{\alpha=1}^{N_n} M_\alpha \dot{\mathbf{R}}_\alpha^2(t)}} \dot{\mathbf{R}}_\alpha(t). \quad (1.88)$$

Une autre méthode, moins abrupte, consiste à introduire un multiplicateur de Lagrange dans le lagrangien (1.81) [40]. Cette méthode fait apparaître une force de frottement transformant les équations du mouvement (1.82) en :

$$M_\alpha \frac{d^2 \mathbf{R}_\alpha}{dt^2} = \mathbf{F}_\alpha - \eta(\mathbf{R}^{N_n}, \dot{\mathbf{R}}^{N_n}) M_\alpha \dot{\mathbf{R}}_\alpha, \quad (1.89)$$

où l'on a posé :

$$\eta(\mathbf{R}^{N_n}, \dot{\mathbf{R}}^{N_n}) = \frac{\sum_{\alpha=1}^{N_n} \mathbf{F}_\alpha \cdot \dot{\mathbf{R}}_\alpha}{\sum_{\alpha=1}^{N_n} M_\alpha \dot{\mathbf{R}}_\alpha^2}. \quad (1.90)$$

Ce coefficient de friction est donc proportionnel au rapport entre la puissance des forces conservatives et l'énergie cinétique, permettant d'assurer une température – une énergie cinétique – constante.

Ces deux méthodes donnent des résultats dans l'ensemble isocinétique et permettent d'obtenir une dynamique des noyaux à température fixée, cohérente avec un calcul DFT pour les électrons à température fixée non nulle.

1.7 Conclusion

Les systèmes coulombiens fortement couplés que sont les plasmas denses nécessitent de recourir à des outils de simulation avancés afin de pouvoir étudier numériquement leurs comportements. Nous avons vu que l'approximation de Born-Oppenheimer permet de scinder le calcul en deux parties : une détermination des propriétés électroniques à noyaux fixés puis une évolution statistique ou dynamique pour les configurations nucléaires. La partie électronique est un calcul quantique basé sur la DFT. Nous avons vu la stratégie mise en place, relativement astucieuse mais aussi très complexe en termes de temps de calcul. Nous arrivons toutefois à déterminer la densité électronique par ce biais ce qui donne accès aux forces qui s'appliquent sur le système nucléaire. On laisse alors évoluer les noyaux en conséquence ce qui donne une nouvelle configuration et donc une nouvelle densité électronique, etc. Le calcul de DFT s'effectue à température non nulle grâce à la méthode de Mermin. La dynamique des noyaux est, elle, calculée dans l'ensemble isocinétique. Tout ceci permet *in fine* d'obtenir les propriétés thermodynamiques du système en fonction de sa densité et de sa température.

Les chapitres suivants vont être une illustration de l'utilisation de ces méthodes de simulation. Et nous allons voir, toute la richesse des informations que nous pouvons en tirer.

Bibliographie

- [1] M Born and R Oppenheimer. Quantum theory of molecules. *Annalen der Physik*, 84(20) :457, 1927.
- [2] C. J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry - Theories and models*. John Wiley & Sons, Ltd, 2nd edition edition, 2004.
- [3] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phis. Soc*, 23 :542, JUL 1927.
- [4] E. Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 :602, 1927.
- [5] C. Kittel and H. Kroemer. *Thermal Physics*. W.H. Freeman and Company, 1980.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136 :864, November 1964.
- [7] R.G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [8] M. Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the ν -representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 76(12) :6062, 1979.
- [9] M. Levy. Electron densities in search of Hamiltonians. *Phys. Rev. A*, 26 :1200, Sep 1982.
- [10] J. P. Perdew and M. Levy. Extrema of the density functional for the energy : Excited states from the ground-state theory. *Phys. Rev. B*, 31 :6264, May 1985.
- [11] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140 :1133, November 1965.
- [12] R. M. Martin. *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2010.
- [13] N. D. Mermin. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 137(5A) :A1441, Mar 1965.
- [14] P. A. M. Dirac. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Proc. Camb. Phis. Soc*, 26 :376, JUL 1930.

- [15] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :566, Aug 1980.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18) :3865, Oct 1996.
- [17] L. Caillabet. *Équation d'état ab initio de l'hydrogène dans la matière dense et tiède et application à l'implosion de cibles pour la fusion par confinement inertiel*. PhD thesis, Polytechnique, 2011.
- [18] F. Perrot and M. W. C. Dharma-Wardana. Exchange and correlation potentials for electron-ion systems at finite temperatures. *Phys. Rev. A*, 30 :2619, November 1984.
- [19] M. Born and K. Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford University Press, 1954.
- [20] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Physique des solides*. EDP Sciences, 2002.
- [21] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64 :1045, Oct 1992.
- [22] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12) :5188, Jun 1976.
- [23] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique*. Hermann, 1977.
- [24] E. Antoncik. A new formulation of the method of nearly free electrons. *Czech. J. Phys.*, 4 :439, 1954.
- [25] E. Antoncik. Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *J. Phys. Chem. Sol.*, 10 :314, 1959.
- [26] J. C. Phillips and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116 :287, 1959.
- [27] W. C. Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, 57 :1169, 1940.
- [28] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :1494, 1979.
- [29] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24) :17953, Dec 1994.
- [30] C. Rostgaard. The Projector Augmented-wave Method. *eprint arXiv :0910.1921v2 [cond-mat.mtrl-sci]*, 2009.
- [31] P. E. Blöchl, C. J. Först, and J. Schimpl. The Projector Augmented Wave Method : ab-initio molecular dynamics with full wave functions. *eprint arXiv :cond-mat/0201015*, January 2002.

- [32] N. A. W. Holzwarth, A. R. Tackett, and G. E. Matthews. A projector augmented wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I : atompaw for generating atom-centered functions. *Comp. Phys. Com.*, 135(3) :329, 2001.
- [33] <http://www.wfu.edu/~natalie/papers/pwpaw/man.html>.
- [34] P. Loubeyre, R. Letoullec, J. P. Pinceaux, H. K Mao, J. Hu, and R. J. Hemley. Equation of state and phase-diagram of solid He-4 from single-crystal X-ray-diffraction over a large P-T domain. *Phys. Rev. Lett.*, 71(14) :2272–2275, OCT 4 1993.
- [35] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*. Academic Press, 2002.
- [36] L. Verlet. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev. A*, 159 :98, Jul 1967.
- [37] M. E. Tuckerman, C. J. Mundy, and G. J. Martyna. On the classical statistical mechanics of non-Hamiltonian systems. *EPL (Europhysics Letters)*, 45(2) :149, 1999.
- [38] D. J. Evans and G. P. Morriss. The isothermal/isobaric molecular dynamics ensemble. *Phys. Lett. A*, 98 :433, 1983.
- [39] D. J. Evans and G. P. Morriss. Isothermal-isobaric molecular dynamics. *Chemical Physics*, 77 :63, 1983.
- [40] P. Minary, G. J. Martyna, and M. E. Tuckerman. Algorithms and novel applications based on the isokinetic ensemble. II. Ab initio molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, 118(6) :2527, 2003.
- [41] Fei Zhang. Operator-splitting integrators for constant-temperature molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, 106(14) :6102–6106, 1997.

Analyse thermodynamique du mélange équimolaire hydrogène-hélium

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.1 | Introduction | 44 |
| 2.2 | Caractéristiques des simulations | 46 |
| 2.3 | Évolution des quantités thermodynamiques dans l'espace des paramètres | 47 |
| 2.4 | Prédiction de courbes Hugoniot pour les expériences | 50 |
| 2.5 | Conclusion | 53 |

Dans ce chapitre, nous évoquons les analyses thermodynamiques effectuées à partir de simulation d'un mélange équimolaire hydrogène-hélium. Les calculs de pression et d'énergie permettent d'établir des courbes Hugoniot prédictives pour des comparaisons avec d'autres équations d'état couramment utilisées. Ces courbes sont des tests robustes des équations d'état grâce aux expériences de choc par lasers notamment. Celles-ci doivent permettre de discriminer entre les différentes équations d'état, laquelle est la plus fidèle aux propriétés du système physique réel.

2.1 Introduction

Pour caractériser les propriétés d'un matériau, notamment lorsque l'on s'intéresse aux modélisations planétaires, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques thermodynamiques de celui-ci. Or, pour le cas des plasmas denses dans leur régime d'ionisation, il s'agit d'un véritable défi car les propriétés thermodynamiques sont des propriétés macroscopiques (moyennes statistiques, limite thermodynamique,...) qui sont néanmoins complètement déterminées par les fortes corrélations quantiques et coulombiennes au niveau microscopique. Et l'extrapolation du microscopique vers le macroscopique n'est pas aisée. Plusieurs voies peuvent être utilisées pour ceci. Tout d'abord, il existe des modèles analytiques ou semi-analytiques avec plus ou moins d'approximations. Ensuite, il y a le champ des simulations numériques, c'est celui que nous avons choisi d'explorer ici, qui utilisent diverses méthodes pour tenir compte des propriétés quantiques du système. Dans notre cas, il s'agit de la DFT. Enfin, l'outil expérimental est un outil très important car il donne directement les caractéristiques du système dans le domaine qui nous intéresse. On parvient actuellement à atteindre les régimes d'ionisation par densité des matériaux ce qui offre des points de comparaison aux différents modèles. Cependant, ces expériences sont très coûteuses et elles ne peuvent exister seules. C'est en fait l'association de

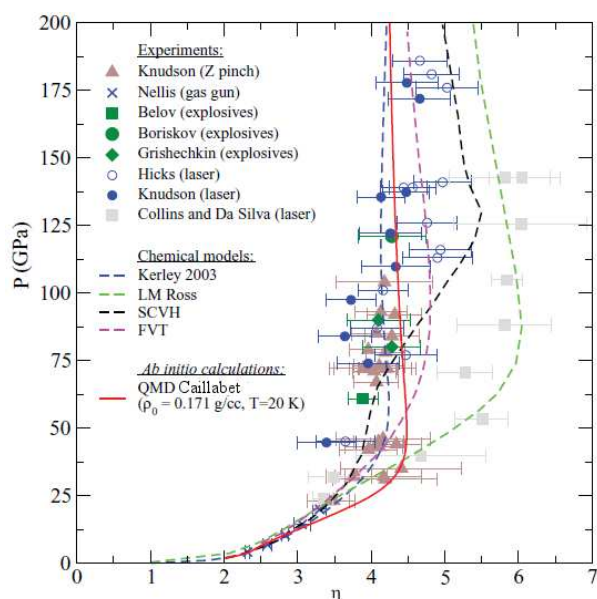


FIGURE 2.1 – Pression du deutérium en fonction de la compression le long du Hugoniot principal. Les symboles correspondent aux résultats d'expériences de chocs par Z-machine (\blacktriangle [1]), canon à gaz (\times [2]), explosifs (\blacksquare [3], \bullet [4], \blacklozenge [5]), lasers (\blacksquare [6, 7], \circ [8], \bullet [9]). Des prédictions de modèles chimiques semi-analytiques sont aussi présentés ($---$ [10], $---$ [11], $---$ [12], $---$ [13]), ainsi que de calculs *ab initio* ($---$ [14]). Image extraite de [15].

ces trois méthodes – analytique, numérique et expérimentale – qui permet de déterminer pleinement le comportement thermodynamique du système : on utilise les méthodes numériques pour interpoler entre les prédictions analytiques bien établies et on fait appel aux expériences pour confirmer ou invalider les résultats ainsi obtenus.

Pour les planètes géantes, ce sont les propriétés de l'hydrogène et de l'hélium qui nous intéressent. Ces dernières années des efforts considérables ont été fournis dans l'étude de l'hydrogène à haute pression (voir FIGURE 2.1). L'affinement des prédictions numériques et les améliorations technologiques ont permis de mieux caractériser l'influence de la dissociation et de l'ionisation de l'hydrogène sur ses propriétés thermodynamiques avec l'existence d'une transition de phase plasma (PPT pour *plasma phase transition*) [16]. Ceci a permis d'établir une

équation d'état basée sur des calculs *ab initio* et ajustée sur les expériences [14, 15].

Pour l'hélium, de nombreux progrès ont été effectués également. Les expériences n'en sont pour l'instant qu'à leur début mais donnent déjà des résultats très intéressants [17, 18]. Les modèles analytiques s'ajustent aux mesures expérimentales avec plus ou moins de précisions comme le montre la FIGURE 2.2. Mais des calculs *ab initio* sont en cours [19] et ont déjà permis de confirmer le lien entre la compressibilité de l'hélium le long du Hugoniot et son ionisation progressive. En revanche, des incertitudes demeurent quant à la gamme de paramètres pour laquelle l'ionisation par compression de l'hélium intervient. C'est pourquoi les diverses équations d'état peuvent différer significativement.

Toutefois, même avec des équations d'état très précises des deux composés purs, le cas du mélange reste problématique. En effet, la prise en compte des interactions entre les deux espèces est cruciale pour identifier les comportements du mélange et notamment les influences de chaque espèce sur les transitions de phases du milieu. Il n'existe pour l'instant pas de modèle analytique prenant en compte les interactions entre les espèces. Des calculs *ab initio* ont commencé à être menés [20, 21] mais ils restent relativement sujets à caution. Nous avons choisi d'explorer ce système de façon systématique à l'aide de simulations de dynamique moléculaire quantique. Nous nous sommes concentrés sur le système équimolaire hydrogène-hélium pour deux raisons. La première est une question de temps, car, effectuer l'analyse sur toutes les concentrations nécessite un travail extrêmement lourd pour explorer différents pavages (ρ, T) de l'espace des paramètres pour chaque concentration et cela est très coûteux en temps de calcul. La deuxième raison est aussi une question de temps : nous avons choisi le système équimolaire (50 %H - 50 %He) car c'est celui pour lequel on minimise le nombre total de noyaux – et donc le temps de calcul – tout en ayant un maximum de noyaux de chaque espèce, ce qui améliore la convergence statistique des résultats obtenus. C'est aussi dans ce système, *a priori*, que les effets du mélange des deux espèces doivent être les plus visibles. Nos simulations ont permis d'obtenir certaines propriétés thermodynamiques du système à partir desquelles nous avons pu construire des courbes Hugoniot prédictives qui pourront être comparées aux résultats expérimentaux actuellement en cours de réalisation sur le laser de haute puissance Omega à Rochester.

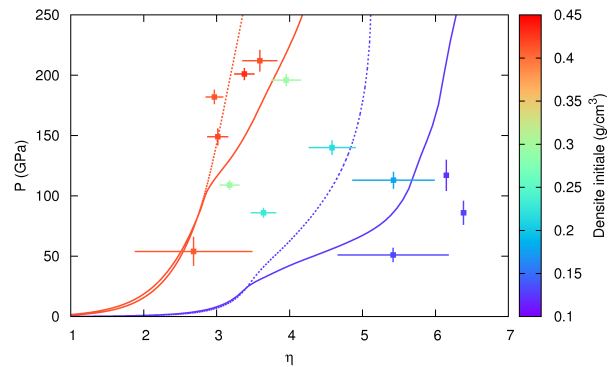


FIGURE 2.2 – Pression de l'hélium en fonction de la compression le long du Hugoniot avec différentes densités initiales. Les symboles sont les résultats expérimentaux de chocs par lasers [18]. Des prédictions issues des EOS SCvH (trait plein) [12] et Kerley (pointillés) [22] sont aussi indiquées.

2.2 Caractéristiques des simulations

Les simulations que j'ai effectuées sont donc des simulations de dynamique moléculaire quantique telles que présentées au Chapitre 1. Le système que j'ai étudié est un mélange équimolaire d'hydrogène et d'hélium. Le code numérique qui a été utilisé est le code ABINIT [23]. La boîte de simulation est une cellule cubique avec des conditions aux limites périodiques. Le paramètre a de la maille est directement relié à la densité massique fixée ρ et au nombre de noyaux $N_n = N_H + N_{He}$. Dans la grande majorité des simulations, j'ai choisi de prendre 128 noyaux (64 H et 64 He), initialement placés sur un réseau cubique simple homogène. Ce nombre restreint permet de limiter les temps de calcul tout en restant statistiquement pertinent. En effet, les quelques simulations effectuées à 384 voire 512 noyaux ont permis de vérifier que la convergence par rapport aux grandeurs thermodynamiques était assurée à mieux que quelques pour-cents (voir TABLE 2.1). Toutefois, nous ne pouvons garantir que nous avons

| Simulation | 1,00 g/cm ³ - 2000 K | | | 2,39 g/cm ³ - 4000 K | | |
|-------------|---------------------------------|--------|---------|---------------------------------|--------|-------|
| | 128 | 384 | Écart | 128 | 512 | Écart |
| P (GPa) | 55,2 | 53,5 | 3,1 % | 444 | 449 | 1,1 % |
| E (Ha/noy.) | -1,704 | -1,704 | < 0,1 % | -1,611 | -1,609 | 0,1 % |

TABLE 2.1 – Comparaison des valeurs obtenues pour la pression et l'énergie interne pour deux conditions ρ - T différentes et avec un nombre de noyaux différents (128, 384 ou 512).

les valeurs correspondant à la limite thermodynamique et les effets de taille sont peut-être sensibles mais nous n'avons pas les moyens numériques pour effectuer des simulations macroscopiques *ab initio*. La vérification et la validation (ou non) de ces résultats ne pourra venir que d'une confrontation avec des données expérimentales.

Concernant la partie électronique, les calculs de DFT ont été effectués à température finie, fixée égale à celle des noyaux. J'ai utilisé les fonctionnelles PBE dans le formalisme PAW-GGA comme définies au Chapitre 1. Les températures considérées étant relativement basses, je me suis contenté de 192 bandes (sachant qu'il y a 192 électrons, pour un taux maximal d'occupation de 2 électrons par bande). Toutefois, à plus basse densité, j'ai augmenté légèrement ce nombre pour assurer une convergence des grandeurs thermodynamiques à mieux que 2 %. Dans toutes ces simulations, je me suis placé au point Γ pour effectuer les calculs DFT, ce qui est suffisant pour déterminer la dynamique et les propriétés thermodynamiques du système. Enfin, les pseudos-potentiels utilisés sont ceux évoqués au paragraphe 1.5.3. Le jeu de pseudo-potentiels au rayon de coupure le plus grand a été utilisé pour les simulations de densité inférieure à 1,50 g/cm³; pour les densités les plus élevées, c'est l'autre jeu, de rayon de coupure plus faible, qui a servi. Ces choix ont un impact direct sur l'énergie de coupure E_{cut} à utiliser. La FIGURE 2.3 montre l'importance de ce paramètre pour avoir des grandeurs thermodynamiques correctement évaluées. Avec ce jeu de pseudo-potentiels, par exemple, il faut une énergie de

coupure de 55 Ha pour une convergence de l'ordre de 1 %.

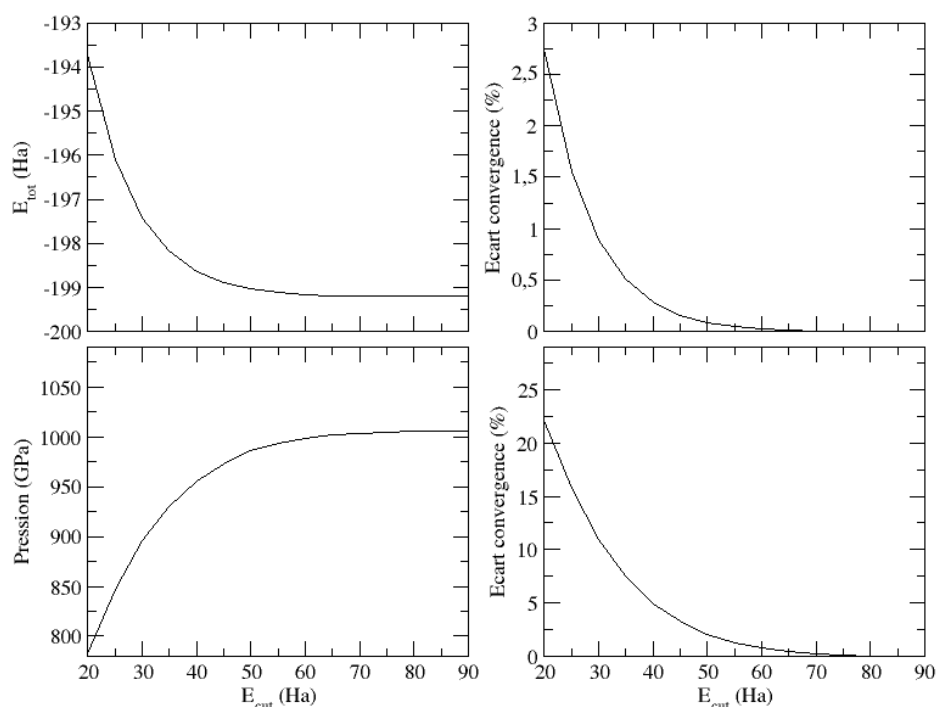


FIGURE 2.3 – Convergence des grandeurs thermodynamiques en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} avec les pseudo-potentiels à rayons de coupure courts. Les graphiques de gauche représentent les résultats des calculs de l'énergie totale et de la pression, pour une configuration donnée des noyaux, en fonction du paramètre E_{cut} . Les graphiques de droite montrent l'écart relatif avec la valeur asymptotique.

Enfin, concernant l'évolution temporelle des noyaux, j'ai utilisé la méthode de redimensionnement des vitesses pour assurer le maintien de la température nucléaire (voire paragraphe 1.6.2). Pour ce qui est du pas de temps Δt , la plus forte contrainte vient de la période d'oscillation des molécules H_2 . En prenant un pas de temps de 20 u.a. soit 0,48 fs, ces oscillations sont pleinement résolues ne pénalisant donc pas la bonne estimation des propriétés dynamiques. Les simulations ont toutes été lancées sur au moins 2 000 pas de temps ce qui donne une durée physique de l'ordre de la picoseconde.

2.3 Évolution des quantités thermodynamiques dans l'espace des paramètres

Au cours des simulations, l'énergie totale du système ainsi que la pression sont évaluées à chaque pas de temps. La FIGURE 2.4 montre l'évolution temporelle typique de ces grandeurs thermodynamiques. On observe un état transitoire assez rapide de l'ordre de la centaine de pas de temps, puis un plateau avec des fluctuations. La première partie correspond à la période de relaxation du système initialement dans une configuration qui n'est pas une configuration d'équilibre. La partie asymptotique correspond, elle,

à l'équilibre thermodynamique, les fluctuations observées étant dues à la température non nulle du système. En évaluant les moyennes des grandeurs instantanées sur la partie équilibrée on accède aux valeurs thermodynamiques : $E = \langle E(t) \rangle$, $P = \langle P(t) \rangle$.

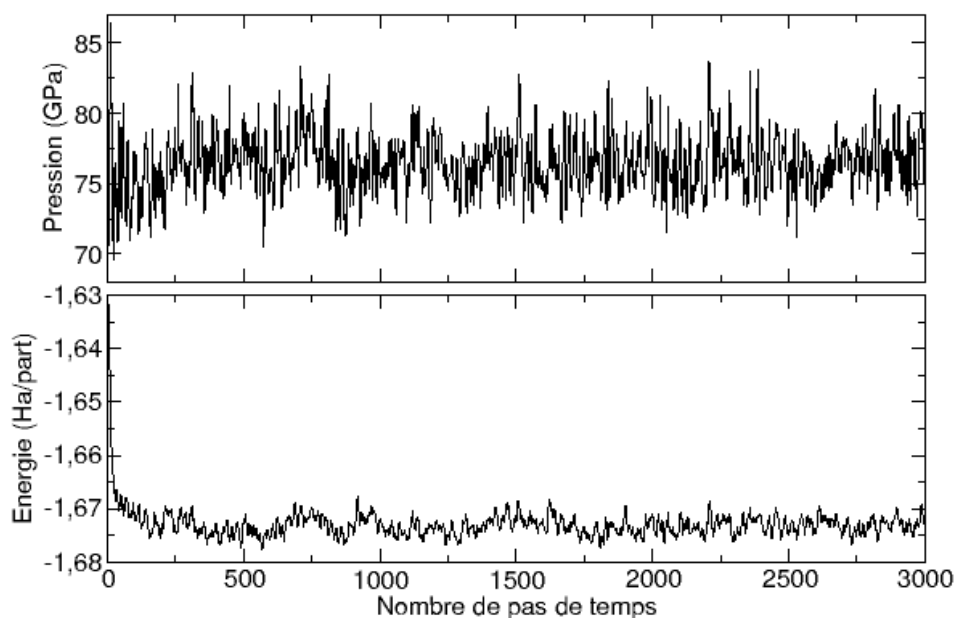


FIGURE 2.4 – Évolution temporelle de la pression et de l'énergie totale par noyaux pour une simulation à $1,00 \text{ g/cm}^3$ et $6\,000 \text{ K}$.

Pour chaque simulation effectuée, j'ai donc déterminé l'énergie totale du système E , la pression P mais également l'enthalpie H . En revanche, il est tout de suite nécessaire de noter que la dynamique moléculaire ne permet pas d'accéder à l'entropie du système et c'est un problème de taille pour les calculs de diagramme de phase comme nous aurons l'occasion de le voir plus loin. La FIGURE 2.5 présente les résultats des simulations pour les trois grandeurs thermodynamiques précitées en fonction de la densité massique ρ . Ces résultats sont comparés aux isothermes prédites par deux équations d'état (EOS) différentes. La première est celle de Saumon, Chabrier, van Horn (SCvH) [12], la deuxième nous a été fournie par G. Kerley [22].

On observe sur ces graphiques que les résultats sont en bonne adéquation avec les prédictions de l'EoS Kerley. Il n'y a qu'à basse température et haute densité que des écarts de l'ordre de quelques pour-cents apparaissent. Par contre, il y a des écarts plus sensibles avec l'EoS SCvH : la pression est plus élevée dans les simulations à hautes température et densité alors que l'énergie totale, elle, est plus faible. Pour l'enthalpie, les courbes se superposent relativement bien, mis à part sur l'isotherme $2\,000 \text{ K}$. Ces différences peuvent avoir plusieurs origines. Cela peut provenir de la qualité des calculs antérieurs sur lesquels ces deux modèles semi-analytiques ont été ajustés ou bien de certaines interpolations qui ont été nécessaires pour obtenir des équations d'état sur de larges gammes de paramètres. Par ailleurs,

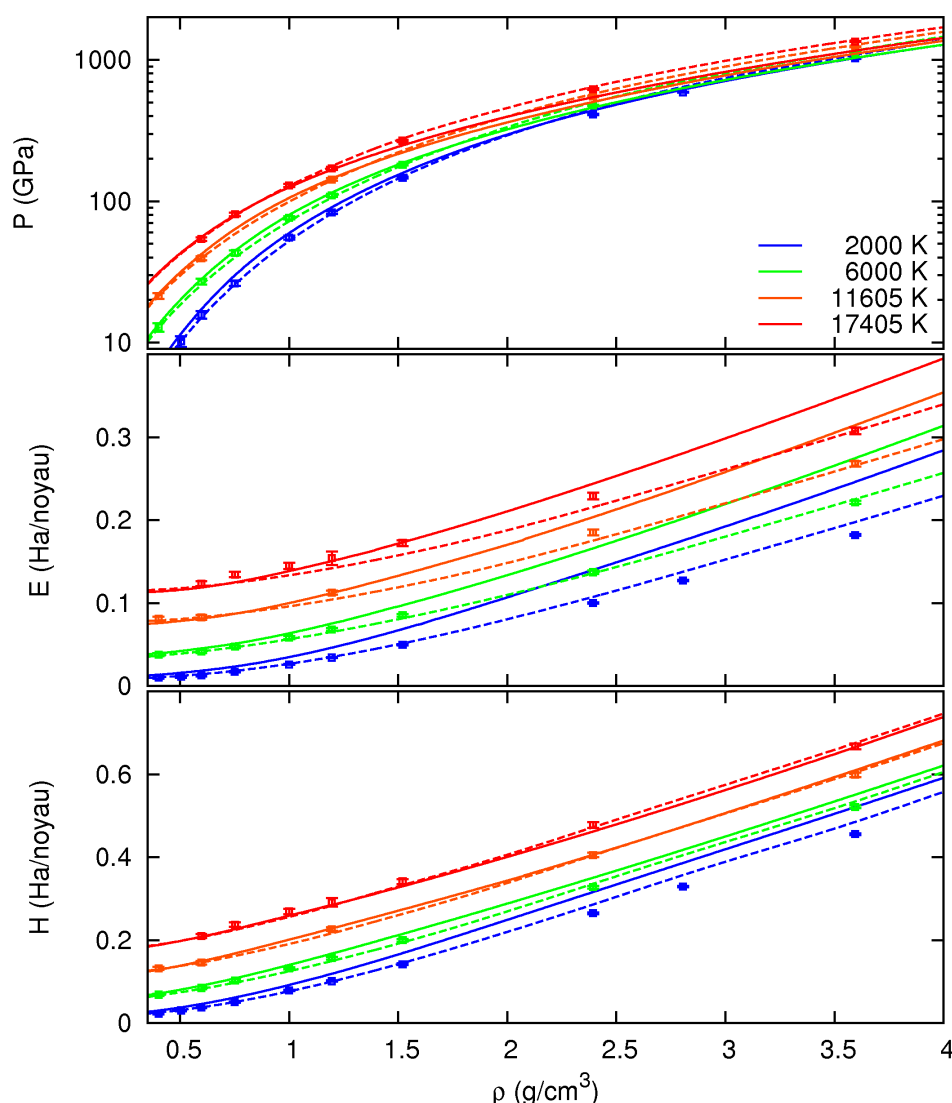


FIGURE 2.5 – Résultats des calculs de pression P , énergie totale spécifique E et enthalpie spécifique H à partir des simulations de dynamique moléculaire. Les résultats sont tracés pour différentes températures en fonction de la masse volumique du mélange. Pour comparaison, nous avons tracé les isothermes de ces trois grandeurs en utilisant les équations d'état SCvH [12] (en trait plein) et Kerley [22] (en tireté). L'énergie de référence a été choisie telle que les valeurs coïncident au niveau du point $0,4 \text{ g/cm}^3 - 2\,000 \text{ K}$.

dans ces deux équations d'état, il ne s'agit que d'une loi de mélange idéal entre l'hydrogène et l'hélium, or, il n'y a aucune raison qu'une telle approximation soit valide dans les régimes considérés. En outre, même des écarts faibles peuvent fortement changer le comportement thermodynamique car les dérivées des grandeurs interviennent et celles-ci peuvent être très différentes.

Quoiqu'il en soit, il est nécessaire d'avoir une confirmation expérimentale de ces calculs. Nous allons voir dans la section suivante comment procéder.

2.4 Prédiction de courbes Hugoniot pour les expériences

2.4.1 Principe expérimental

Les conditions thermodynamiques qui nous intéressent sont absolument extrêmes mais elles ne sont pas complètement hors de portée. En effet, il existe des dispositifs expérimentaux utilisant des puissances gigantesques pour permettre de comprimer la matière. Il en existe plusieurs types, mais ils reposent tous sur la propagation d'un choc au sein du matériau. L'amorce du choc peut être créée par l'explosion d'une charge, l'envoi d'un projectile ou bien par la convergence d'intenses faisceaux laser. C'est ce dernier dispositif qui nous intéresse ici. L'idée est d'envoyer un faisceau laser de très haute puissance sur une cible de petite taille ce qui va créer une onde de choc en son sein et permettre d'atteindre le régime escompté.

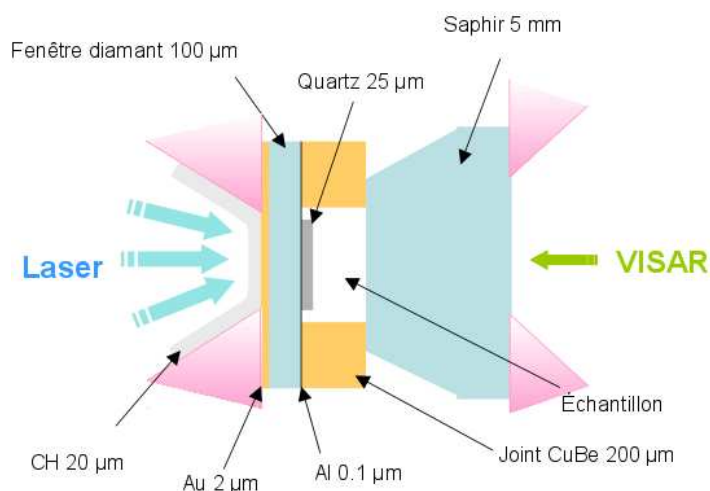


FIGURE 2.6 – Schéma d'une enclume-diamant pour cible laser.

Sur la FIGURE 2.6, la structure de la cible est présentée, c'est le cœur de l'expérience. On utilise une cellule à enclume en diamant (DAC pour *Diamond Anvil Cell*) pour précomprimer l'échantillon. Ici c'est le mélange hydrogène-hélium qui nous intéresse, mais d'autres composants ont déjà été étudiés ainsi (hydrogène pur [24], hélium pur [17, 18], ...). On envoie alors une impulsion laser de courte durée (environ 1 ns) mais de très forte puissance (quelques TW) sur la cible. Une onde de choc se crée et se propage d'abord à travers la fenêtre en diamant de l'enclume, puis dans l'échantillon où une référence en quartz a aussi été introduite. Pour déterminer les propriétés du système au passage de l'onde de choc, on utilise un interféromètre de mesure de vitesse (VISAR pour *Velocity Interferometer System for Any Reflector*) qui exploite la réflexion d'un faisceau laser sonde sur l'onde de choc pour déterminer la vitesse de propagation du choc. Des exemples de résultats sont donnés dans l'article de Eggert *et al.* [17]. Le quartz ayant été calibré [9] par ailleurs, la variation relative de vitesse à l'interface, associée aux équations de Rankine-Hugoniot (cf. équations (B.7)-(B.9)), permet de déterminer la pression et la

densité dans l'échantillon (voir le supplementary material de l'article de Celliers *et al.* [18] pour plus de détails). La température, elle, est estimée par un pyromètre optique ; c'est une grandeur mesurée, malheureusement, avec une relativement grande incertitude. On obtient ainsi, pour chaque tir, un point dans l'espace des phases (P, ρ, T) .

Par ailleurs, il est très important de noter que ces expériences doivent être réalisées avec un souci maximal d'efficacité car elles sont extrêmement coûteuses en temps, en moyens humains et en moyens financiers. Il est donc crucial de pouvoir prédire numériquement ou théoriquement quels sont les points les plus intéressants à explorer.

2.4.2 Construction des courbes Hugoniot *ab initio*

Pour permettre la préparation et l'analyse de ces expériences de choc, il est nécessaire d'effectuer des calculs prédictifs. On regarde pour cela les courbes Hugoniot caractéristiques du système. Pour les construire à partir des simulations *ab initio*, il faut partir des équations de Rankine-Hugoniot (B.7)-(B.9) que nous démontrons en Annexe B. Dans toute la suite, nous noterons E l'énergie interne par noyau et v le volume par noyau, les autres notations restant inchangées par rapport à l'Annexe B. Les équations (B.7)-(B.9) se réécrivent alors :

$$1 - \frac{\rho_0}{\rho_1} = \frac{u_p}{u_s}, \quad (2.1)$$

$$P_1 - P_0 = \rho_0 u_s u_p, \quad (2.2)$$

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2} (v_0 - v_1) (P_0 + P_1). \quad (2.3)$$

L'immense avantage de ces équations est qu'elles ne font pas intervenir l'entropie du système, inaccessible dans les simulations de dynamique moléculaire. En revanche, nous avons accès à l'énergie et à la pression par les simulations. Les conditions en amont – indicées 0 – sont données par les conditions expérimentales de précompression. Il n'y a que l'énergie E_0 qui doit être déterminée par une simulation annexe. Je l'ai évaluée à $E_0 = -1,73$ Ha/noyau avec une dépendance négligeable en la densité ρ_0 . Ensuite, à partir des résultats des simulations, on détermine, le long d'isochores, la dépendance en température de la pression et de l'énergie : $P_\rho(T)$ et $E_\rho(T)$. On effectue alors un ajustement sur une fonction polynomiale d'ordre 3 ou 4 ce qui permet d'avoir une forme analytique à utiliser. Les différentes modélisations sont en Annexe D. Enfin, pour chaque densité, on résout l'équation

$$E_\rho(T) - E_0 = \frac{1}{2} (v_0 - v_\rho) (P_0 + P_\rho(T)), \quad (2.4)$$

ce qui donne la température le long de l'Hugoniot pour cette densité. Cela permet d'en déduire l'énergie et la pression. Enfin, les vitesses u_p et u_s en sont déduites grâce aux équations (B.7) et (B.8). Cette méth-

ode de calcul des courbes Hugoniot à partir de simulations de dynamique moléculaire est développée en détails dans l'article de Kress *et al.* [25].

2.4.3 Résultats et comparaison

Ainsi, en utilisant les données simulées, j'ai pu extraire les courbes Hugoniot pour plusieurs conditions initiales différentes. En me basant sur les expériences en cours dans l'équipe de P. Loubeyre, j'ai choisi les conditions initiales indiquées dans la TABLE 2.2. La FIGURE 2.7 montre les résultats des

| Densité (g/cm ³) | Pression (GPa) |
|------------------------------|----------------|
| 0,171 | 0,4 |
| 0,316 | 2,0 |
| 0,394 | 4,0 |

TABLE 2.2 – Conditions initiales de densité et pression pour les courbes Hugoniot.

calculs thermodynamiques pour les différentes précompressions. La SOUS-FIGURE 2.7a montre l'évolution de la pression en fonction de la compression du système ρ/ρ_0 . Les prédictions avec les équations d'état SCvH [12] et Kerley [22] sont également tracées. On observe que les résultats *ab initio* sont assez proches de ceux obtenus avec l'EOS de G. Kerley sauf à haute pression (supérieure à 100 GPa). On a alors un décrochement et un Hugoniot un peu plus compressible dans les simulations. En revanche, l'équation d'état SCvH donne un comportement beaucoup plus compressible, avec notamment une excursion au-delà d'une compression de 4, indiquant un fort impact de la dissociation de l'hydrogène. C'est déjà ce qui avait été observé sur les prédictions de courbes Hugoniot pour l'hydrogène pur [14]. À cela s'ajoute une forte compressibilité de l'hélium dans l'équation d'état SCvH que l'on ne retrouve pas dans celle de Kerley, ni dans les résultats numériques. Pour ce qui est de la relation pression-température, présentée sur la SOUS-FIGURE 2.7b, les différences sont beaucoup plus faibles. Les écarts les plus significatifs apparaissent pour une température de 20 000 K, température à laquelle a lieu l'ionisation de l'hydrogène dans l'équation d'état SCvH.

Les données obtenues à partir des simulations permettent également de calculer les vitesses caractéristiques du choc u_s et u_p . Elles ont été tracées sur le graphique de la FIGURE 2.8, ainsi que les comparaisons avec les autres équations d'état. L'accord est très bon pour les trois cas à basses vitesses, puis le décrochement dû à la dissociation de l'hydrogène pour SCvH creuse un écart sensible. L'effet de la dissociation est invisible pour les autres cas.

Ces prédictions de courbes Hugoniot constituent de véritables outils de test pour les équations d'état qui les ont générées. En effet, les expériences de chocs par lasers ou autres donnent accès directement à ces diagnostics. Toutefois, c'est essentiellement la relation pression-compression qui est testée car c'est celle sur laquelle les écarts sont les plus significatifs. Pour la température, les incertitudes dans les mesures sont relativement élevées ce qui ne permet pas une véritable discrimination.

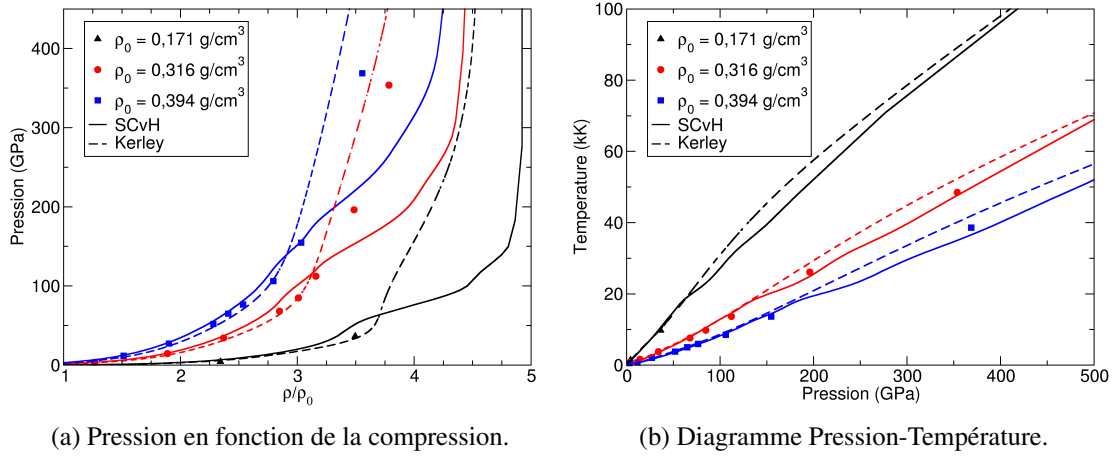


FIGURE 2.7 – Évolution des propriétés thermodynamiques du mélange équimolaire hydrogène-hélium le long des courbes Hugoniot avec différentes densités initiales ρ_0 . Les résultats sont comparés avec les prédictions obtenues à partir des équations d'état Saumon-Chabrier-van Horn (SCvH) [12] et Kerley [22].

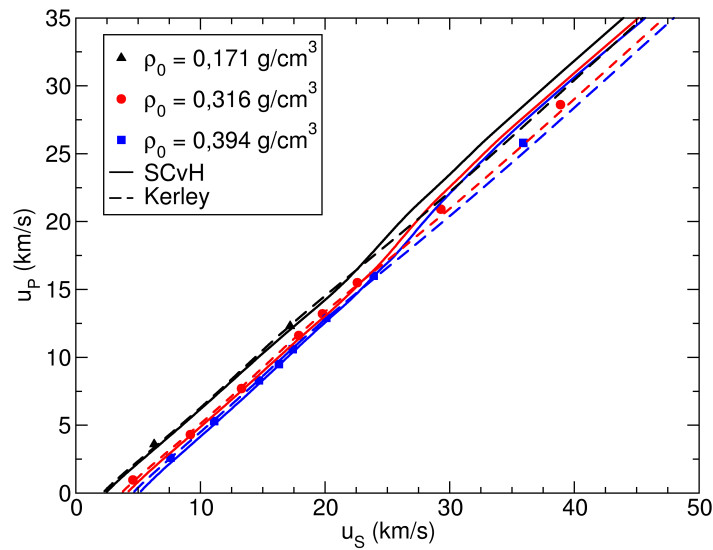


FIGURE 2.8 – Évolution des vitesses u_s et u_p le long des courbes Hugoniot du mélange équimolaire hydrogène-hélium pour différentes précompressions.

2.5 Conclusion

Les simulations de dynamique moléculaire permettent de calculer les propriétés thermodynamiques du système. Ces données peuvent permettre d'obtenir des prédictions de courbes Hugoniot. Celles-ci sont le premier outil de test lors des expériences de choc par laser (ou gasgun ou Z-machine,...) car la pression et la densité sont directement accessibles par des mesures relatives dans ces expériences. Les références étant de plus en plus soigneusement calibrées, les barres d'incertitude sur ces mesures se réduisent d'autant. Sur les courbes Hugoniot du mélange équimolaire H-He, les simulations ont montré

un comportement peu compressible du mélange. Un tel comportement révèle un faible impact de la dissociation de l'hydrogène ce qui doit être confirmé ou infirmé par les expériences.

Cependant, ces données numériques ne sont pas suffisantes. Tout d'abord, il sera nécessaire d'augmenter les températures explorées (seulement jusqu'à 50 kK actuellement), ce qui nécessite un temps de calcul élevé car il faut pour cela considérer un grand nombre de bandes électroniques. Par ailleurs, nous n'avons pu observer l'existence d'une démixtion à travers les propriétés thermodynamiques, soit parce que notre maillage était trop grossier, soit parce que les effets thermodynamiques sont trop fins. Toutefois, si cette démixtion existe bel et bien, il doit être possible de la détecter par d'autres moyens. C'est tout l'objet des chapitres suivants. Enfin, les simulations ne fournissent pas l'entropie du système. Or, c'est un point absolument crucial pour une équation d'état complète. C'est aussi un point déterminant pour établir un diagramme de phase complet. Il sera alors nécessaire d'effectuer des intégrations thermodynamiques comme cela a été fait sur une certaine gamme de paramètres par Morales *et al.* [20].

Bibliographie

- [1] M. D. Knudson, D. L. Hanson, J. E. Bailey, C. A. Hall, J. R. Asay, and C. Deeney. Principal Hugoniot, reverberating wave, and mechanical reshock measurements of liquid deuterium to 400 GPa using plate impact techniques. *Phys. Rev. B*, 69 :144209, Apr 2004.
- [2] W. J. Nellis, A. C. Mitchell, M. van Thiel, G. J. Devine, R. J. Trainor, and N. Brown. Equation-of-state data for molecular hydrogen and deuterium at shock pressures in the range 2–76 GPa (20–760 kbar)[sup a)]. *J. Chem. Phys.*, 79(3) :1480, 1983.
- [3] S. I. Belov, G. V. Boriskov, A. I. Bykov, R. I. Il'kaev, N. B. Luk'yanov, A. Y. Matveev, O. L. Mikhailova, V. D. Selemir, G. V. Simakov, R. F. Trunin, I. P. Trusov, V. D. Urlin, V. E. Fortov, and A. N. Shuikin. Shock compression of solid deuterium. *JETP Lett.*, 76(7) :433, 2002.
- [4] G. V. Boriskov, A. I. Bykov, R. I. Il'Kaev, V. D. Selemir, G. V. Simakov, R. F. Trunin, V. D. Urlin, V. E. Fortov, and A. N. Shuikin. Shock-wave compression of solid deuterium at a pressure of 120 GPa. *Dokl. Phys.*, 48(10) :553, OCT 2003.
- [5] S. K. Grishechkin, S. K. Gruzdev, V. K. Gryaznov, M. V. Zhernokletov, R. I. Il'kaev, I. L. Iosilevskii, G. N. Kashintseva, S. I. Kirshanov, S. F. Manachkin, V. B. Mintsev, A. L. Mikhailov, A. B. Mezhevov, M. A. Mochalov, V. E. Fortov, V. V. Khrustalev, A. N. Shuikin, and A. A. Yukhimchuk. Experimental measurements of the compressibility, temperature, and light absorption in dense shock-compressed gaseous deuterium. *JETP Lett.*, 80(6) :398–404, 2004.
- [6] L. B. Da Silva, P. Celliers, G. W. Collins, K. S. Budil, N. C. Holmes, T. W. Barbee Jr., B. A. Hammel, J. D. Kilkenny, R. J. Wallace, M. Ross, R. Cauble, A. Ng, and G. Chiu. Absolute equation of state measurements on shocked liquid deuterium up to 200 GPa (2 Mbar). *Phys. Rev. Lett.*, 78 :483, Jan 1997.
- [7] G. W. Collins, L. B. Da Silva, P. M. Celliers, D. M. Gold, M. E. Foord, R. J. Wallace, A. Ng, S. V. Weber, K. S. Budil, and R. Cauble. Measurements of the equation of state of deuterium at the fluid insulator-metal transition. *Science*, 281(5380) :1178, AUG 21 1998.
- [8] D. G. Hicks, T. R. Boehly, P. M. Celliers, J. H. Eggert, S. J. Moon, D. D. Meyerhofer, and G. W. Collins. Laser-driven single shock compression of fluid deuterium from 45 to 220 GPa. *Phys. Rev. B*, 79 :014112, Jan 2009.

- [9] M. D. Knudson and M. P. Desjarlais. Shock compression of quartz to 1.6 TPa : Redefining a pressure standard. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :225501, Nov 2009.
- [10] G. I. Kerley. Tech. rep. sand2003-3613. Technical report, Sandia national laboratories, 2003.
- [11] M. Ross. Linear-mixing model for shock-compressed liquid deuterium. *Phys. Rev. B*, 58 :669, Jul 1998.
- [12] D. Saumon, G. Chabrier, and H. M. van Horn. An equation of state for low-mass stars and giant planets. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 99(2) :713, AUG 1995.
- [13] H. Juranek and R. Redmer. Self-consistent fluid variational theory for pressure dissociation in dense hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 112(8) :3780, FEB 22 2000.
- [14] L. Caillabet, S. Mazevet, and P. Loubeyre. Multiphase equation of state of hydrogen from *ab initio* calculations in the range 0.2 to 5 g/cc up to 10 eV. *Phys. Rev. B*, 83 :094101, Mar 2011.
- [15] L. Caillabet. *Équation d'état ab initio de l'hydrogène dans la matière dense et tiède et application à l'implosion de cibles pour la fusion par confinement inertiel*. PhD thesis, Polytechnique, 2011.
- [16] W. Lorenzen, B. Holst, and R. Redmer. First-order liquid-liquid phase transition in dense hydrogen. *Phys. Rev. B*, 82 :195107, Nov 2010.
- [17] J. Eggert, S. Brygoo, P. Loubeyre, R. S. McWilliams, P. M. Celliers, D. G. Hicks, T. R. Boehly, R. Jeanloz, and G. W. Collins. Hugoniot data for helium in the ionization regime. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :124503, Mar 2008.
- [18] P. M. Celliers, P. Loubeyre, J. H. Eggert, S. Brygoo, R. S. McWilliams, D. G. Hicks, T. R. Boehly, R. Jeanloz, and G. W. Collins. Insulator-to-conducting transition in dense fluid helium. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :184503, May 2010.
- [19] P. M. Kowalski, S. Mazevet, D. Saumon, and M. Challacombe. Equation of state and optical properties of warm dense helium. *Phys. Rev. B*, 76 :075112, Aug 2007.
- [20] M. A. Morales, E. Schwegler, D. Ceperley, C. Pierleoni, S. Hamel, and K. Caspersen. Phase separation in hydrogen-helium mixtures at Mbar pressures. *PNAS*, 106(5) :1324, 2009.
- [21] W. Lorenzen, B. Holst, and R. Redmer. Demixing of hydrogen and helium at megabar pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :115701, Mar 2009.
- [22] G. I. Kerley. Équation d'état hydrogène-hélium équimolaire. Com. priv.
- [23] <http://www.abinit.org>.
- [24] P. Loubeyre, P. M. Celliers, D. G. Hicks, E. Henry, A. Dewaele, J. Pasley, J. Eggert, M. Koenig, F. Occelli, K. M. Lee, R. Jeanloz, D. Neely, A. Benuzzi-Mounaix, D. Bradley, M. Bastea, S. Moon, and G. W. Collins. Coupling static and dynamic compressions : First measurements in dense hydrogen. *High Press. Res.*, 24 :25, 2004.

- [25] J. D. Kress, S. Mazevet, L. A. Collins, and W. W. Wood. Density-functional calculation of the hugoniot of shocked liquid nitrogen. *Phys. Rev. B*, 63 :024203, Dec 2000.

Dynamique, structure et composition du mélange équimolaire hydrogène-hélium

Sommaire

| | | |
|-----|---|----|
| 3.1 | Introduction | 60 |
| 3.2 | Dynamique des noyaux et coefficients de diffusion | 60 |
| 3.3 | Propriétés structurelles | 64 |
| 3.4 | Composition du mélange | 71 |
| 3.5 | Conclusion | 74 |

L'étude de la position des noyaux, que ce soit les uns par rapport aux autres ou bien son évolution en fonction du temps, nous permet d'accéder à des caractéristiques importantes du système. Nous allons voir dans ce chapitre, qu'il est en effet possible de déterminer certaines propriétés de structure du milieu, des propriétés dynamiques comme les coefficients de diffusion ou bien même la composition du système.

3.1 Introduction

Les propriétés thermodynamiques, telles que la pression ou l'énergie interne, sont les premières propriétés physiques auxquelles on peut accéder grâce aux simulations de dynamique moléculaire quantique. Toutefois, pour caractériser un plasma dense, il est nécessaire de déterminer d'autres propriétés plus fines. Le caractère dynamique des simulations permet, par exemple, de calculer les coefficients de diffusion des différentes espèces en présence ce qui permet de mieux définir leur comportement microscopique et macroscopique.

Par ailleurs, l'impossibilité de calculer l'entropie du système à l'aide d'une unique simulation ne nous permet pas de déterminer l'équation d'état complète du système, ce qui est une condition *sine qua non* pour accéder au diagramme des phases du système par la thermodynamique. Néanmoins, l'étude des positions relatives des noyaux permet d'obtenir de précieuses indications sur les phases en présence. Or, l'étude des systèmes purs hydrogène ou hélium indiquent l'existence de transitions de phases diverses et la question qui en découle est : qu'en est-il dans le mélange ?

Ainsi, l'étude de l'hélium à haute pression [1, 2] a mis en évidence une phase cristallisée à basse température. On peut dès lors se demander si la présence d'hydrogène peut avoir un effet stabilisateur ou, inversement, déstabilisateur sur cette phase. Symétriquement, il a été identifié une phase solide du dihydrogène [3] pour des températures inférieures au millier de kelvin. Enfin, il a été démontré que l'hydrogène moléculaire se dissocie à haute pression sous l'action combinée de la température et de la compression [3–5]. Cette transition est essentielle dans le cas du système pur d'hydrogène et contraint fortement les modèles planétaires. On peut alors se demander si cette transition est influencée ou non par la présence de l'hélium dans un cas de mélange. Nous tâcherons de répondre à ces questions en explorant la dynamique, la structure et la composition du mélange hydrogène-hélium.

3.2 Dynamique des noyaux et coefficients de diffusion

Un des avantages de la dynamique moléculaire, par rapport à d'autres méthodes plus statistiques comme les simulations Monte-Carlo, est qu'elle donne accès aux « véritables » trajectoires physiques des noyaux. Or, celles-ci permettent de calculer certaines propriétés du système telles que les coefficients de diffusion, par exemple. Nous allons voir dans ce qui suit comment les calculer et quels sont les résultats obtenus dans le cas du mélange équimolaire hydrogène-hélium.

3.2.1 Coefficient de diffusion et simulations de dynamique moléculaire

Pour déterminer un coefficient de diffusion à partir de simulations numériques, deux méthodes sont couramment utilisées. Dans la première, on utilise la relation d'Einstein qui relie le coefficient de

diffusion D au déplacement quadratique moyen des noyaux, et qui prend, dans le cas tridimensionnel, la forme suivante [6] :

$$D = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\langle |\mathbf{R}_\alpha(t) - \mathbf{R}_\alpha(0)|^2 \rangle_N}{6t}, \quad (3.1)$$

où t est la coordonnée temporelle et où l'opérateur $\langle \cdot \rangle_N$ doit être compris comme une moyenne sur les noyaux à la limite thermodynamique $\langle O_\alpha \rangle_N = \lim_{N_n \rightarrow +\infty} \frac{1}{N_n} \sum_{\alpha}^{N_n} O_\alpha$.

La deuxième possibilité est d'utiliser la fonction d'autocorrélation des vitesses des noyaux, notées \mathbf{v}_α . On a alors une relation de type Kubo-Greenwood [7] :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_\alpha(t) \cdot \mathbf{v}_\alpha(0) \rangle_N dt. \quad (3.2)$$

Ces deux méthodes sont équivalentes [6, 7] et doivent donc donner la même valeur. Cependant, le caractère spatialement et temporellement fini des simulations de dynamique moléculaire induit des différences entre les deux méthodes. Dans nos simulations, nous n'avons pu obtenir de résultats exploitables avec l'autocorrélation des vitesses – essentiellement une cause d'un rapport signal sur bruit beaucoup trop petit – alors que la formule d'Einstein a fourni des résultats présentant une dispersion inférieure à 10 %. C'est donc celle-ci que nous allons présenter ainsi que les résultats qui en sont issus.

La mise en place numérique du calcul du coefficient de diffusion tel que défini par (3.1) est relativement simple et se décompose en deux étapes. La première est de calculer l'évolution temporelle du déplacement quadratique moyen :

$$\langle (\mathbf{R}_{\alpha_\chi}(t) - \mathbf{R}_{\alpha_\chi}(0))^2 \rangle_N = \frac{1}{N_\chi} \sum_{\alpha \in \{\alpha_\chi\}} |\mathbf{R}_\alpha(t) - \mathbf{R}_\alpha(0)|^2, \quad (3.3)$$

où α_χ est l'indice du noyau α_χ de type χ et N_χ est le nombre de noyaux de type χ . Cette distinction permet de calculer un coefficient de diffusion propre à chaque espèce. Cependant, vu le faible nombre de particules et de pas de temps, cette évolution est souvent assez bruitée. On utilise alors la méthode de déplacement des origines [8]. En notant δt le pas de temps numérique, l'expression (3.3) devient :

$$\langle (\mathbf{R}_{\alpha_\chi}(t = n\delta t) - \mathbf{R}_{\alpha_\chi}(0))^2 \rangle_N = \frac{1}{N_\chi} \sum_{\alpha \in \{\alpha_\chi\}} \frac{1}{k_{\max} + 1} \sum_{k=0}^{k_{\max}} |\mathbf{R}_\alpha((n+k)\delta t) - \mathbf{R}_\alpha(k\delta t)|^2, \quad (3.4)$$

$k_{\max} + 1$ étant le nombre d'origines utilisées. Cette méthode permet d'avoir une convergence accrue¹ des résultats car elle lisse le bruit statique. On remarquera au passage qu'il faut veiller à prendre les trajectoires réelles des différents noyaux lors de simulations avec des conditions aux limites périodiques,

1. L'effet exact de cette méthode sur la qualité des coefficients calculés n'est pas aisé à déterminer car les trajectoires ne sont pas décorrélatées les unes des autres [8]. Les incertitudes que nous estimerons en appliquant cette méthode devront donc être prises en considération avec beaucoup de prudence.

car les remises dans la boîte entraînent des évolutions éronnées pour le déplacement quadratique moyen (celui-ci est alors borné par la taille de la boîte).

La deuxième étape consiste à calculer une régression linéaire de l'évolution asymptotique du déplacement quadratique moyen. En vertu de la relation (3.1), le coefficient directeur a de cette régression est directement associé au coefficient de diffusion : $a = 6 D_\chi$. On obtient ainsi une estimation du coefficient de diffusion D_χ de l'espèce χ dans le fluide étudié.

3.2.2 Les coefficients de diffusion de l'hydrogène et de l'hélium dans le mélange équimolaire hydrogène-hélium.

Les simulations de dynamique moléculaire ont permis de déterminer les coefficients de diffusion de l'hydrogène et de l'hélium dans le régime plasma dense en utilisant la méthode précédente. Celle-ci a toutefois été adaptée, car nous avons effectué les calculs composante cartésienne par composante cartésienne, ce qui permet de déterminer si le mélange se comporte de façon isotrope ou non par rapport à la diffusion. On obtient donc pour chaque espèce χ , trois coefficients $D_{\chi,i}$ qui peuvent être différents. Sur la FIGURE 3.1, nous avons tracé l'évolution temporelle du déplacement quadratique moyen pour deux simulations différentes. Dans les deux cas, on observe une première phase transitoire pendant laquelle le système se décorrèle de sa condition initiale, puis on tend assez rapidement vers une phase asymptotique de laquelle on extrait le coefficient de diffusion. Il faut toutefois noter que, dans nos simulations, la phase asymptotique n'est pas complètement convergée ; les régressions linéaires ne peuvent donc que donner une *estimation* des coefficients de diffusion. En effet, il faudrait effectuer des simulations beaucoup plus longues, ce qui n'est possible que ponctuellement. Il faudrait, en outre, pouvoir estimer l'influence de la taille finie du système sur la convergence du résultat. Néanmoins, il est possible d'obtenir des indications qualitatives sur le système et en cela, la simulation présentée sur la SOUS-FIGURE 3.1b est particulièrement intéressante car le déplacement de l'hydrogène n'est pas isotrope et la diffusion présente un axe lent et deux axes rapides. Par ailleurs, l'hélium, lui, apparaît figé dans un état cristallin (confirmé par l'étude de la structure présentée au paragraphe 3.3.2, voir notamment la FIGURE 3.3), ce qui se traduit par une diffusion très faible. Ainsi, dans ce cas, l'hydrogène diffuse de façon anisotrope au sein d'une matrice d'hélium cristallisé.

J'ai aussi effectué une estimation systématique de D_H et D_{He} pour chaque simulation suffisamment convergée. Les résultats sont présentés sur la FIGURE 3.2. Les barres d'incertitude ont été déterminées en tenant compte à la fois de l'écart quadratique entre la régression linéaire et l'évolution temporelle réelle du déplacement quadratique, et de l'écart entre le coefficient de diffusion moyenné sur chacun des axes et les coefficients pour chaque direction. Ainsi une simulation fortement anisotrope aura une barre d'incertitude élevée sur son coefficient de diffusion moyen.

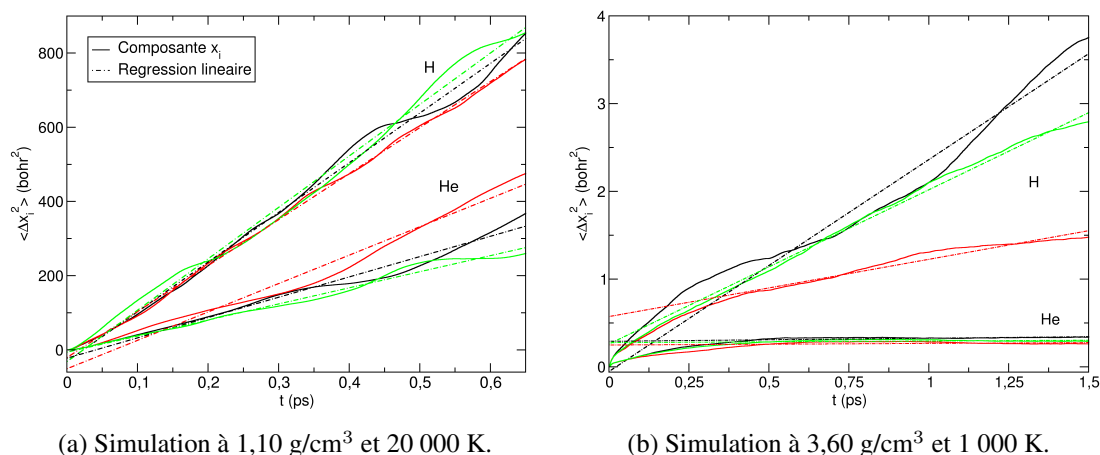


FIGURE 3.1 – Évolution temporelle du déplacement quadratique moyen de chaque espèce pour les trois composantes du vecteur position dans deux simulations différentes. Les droites issues des régressions linéaires sont indiquées en trait tireté-pointillé.

Les résultats présentent une tendance globale de diminution de l'efficacité de la diffusion lorsque la densité augmente. On peut interpréter ceci comme une diminution du libre-parcours moyen lorsque l'espace entre les noyaux diminue du fait de la compression. En outre, l'influence de la température est très nette que ce soit sur l'hydrogène ou bien l'hélium : la température facilite la diffusion. On notera la différence entre la diffusion à basse densité relativement peu impactée par la température alors qu'à haute densité, on passe d'une diffusion de l'ordre de quelques 10^{-9} m²/s à quelques 10^{-6} m²/s en passant de 1000 K à 17405 K. On observe par ailleurs une très faible diffusion pour l'hélium à basse température et haute densité avec un coefficient inférieur à 10^{-9} m²/s, et ce conformément à ce que

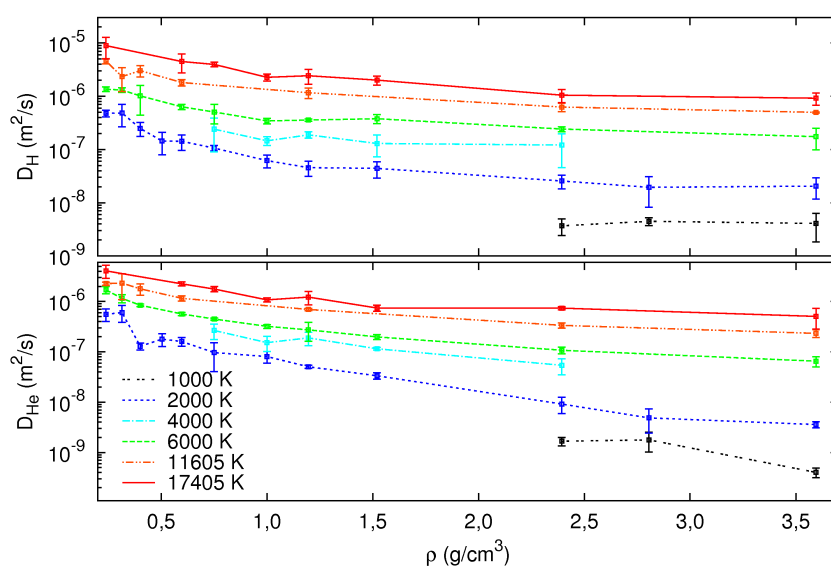


FIGURE 3.2 – Courbes isothermes des coefficients de diffusion de l'hydrogène et de l'hélium dans le mélange équimolaire H-He, tracées en fonction de la densité.

l'on avait observé sur la SOUS-FIGURE 3.1b. Cette faible diffusion de l'hélium s'accompagne par une nette baisse du coefficient de diffusion associé à l'hydrogène. Ceci est compatible avec l'hypothèse d'un système cristallisé d'hélium contraignant l'hydrogène à diffuser plus lentement, ce que semble confirmer les analyses des propriétés de structure (voir paragraphe 3.3.2).

Ainsi, l'étude du déplacement quadratique moyen nous permet de caractériser le comportement diffusif de l'hydrogène et de l'hélium dans le mélange H-He. Les coefficients de diffusion ainsi calculés pourront permettre de caractériser les équilibres diffusifs dans les modèles planétaires. Nous allons voir dans le paragraphe suivant que l'étude des propriétés de structure associées à nos observations sur la diffusion vont permettre de caractériser les phases adoptées par le système en fonction des conditions thermodynamiques.

3.3 Propriétés structurelles

Au-delà de la dynamique du système, l'étude de la position relative des noyaux permet d'avoir accès à la structure du système et notamment les phases thermodynamiques dans lesquelles il se trouve. Un outil très efficace pour ceci est la fonction de distribution radiale (RDF pour *radial distribution function*) dont les caractéristiques sont reliées à la structure du système [6].

3.3.1 La fonction de distribution radiale : définition et calcul numérique

Pour définir la fonction de distribution radiale, nous allons revenir aux définitions dans l'ensemble canonique qui est l'ensemble dans lequel nous nous plaçons dans nos simulations. Considérons un fluide de N particules identiques à la température T et occupant un volume V . On peut alors définir la fonction de distribution de paires par [6, 9] :

$$g(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{1}{Z_c} V^2 \int \exp(-\beta U(\mathbf{R}^N)) d\mathbf{R}_3 \dots d\mathbf{R}_N, \quad (3.5)$$

où U est l'énergie potentielle (notation identique à celle du Chapitre 1 voir paragraphe 1.6.2 notamment) et Z_c est l'intégrale configurationnelle du système :

$$Z_c = \int \exp(-\beta U(\mathbf{R}^N)) d\mathbf{R}^N. \quad (3.6)$$

On étend alors facilement cette définition au cas des mélanges et on définit [10] :

$$g_{\alpha,\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{1}{Z_c} V^2 \left(1 - \frac{\delta_{\alpha,\beta}}{N_\beta}\right) \int \exp(-\beta U(\mathbf{R}^N)) d\mathbf{R}_3 \dots d\mathbf{R}_N, \quad (3.7)$$

où α et β se rapportent chacun à une espèce – qui peut être identique – et les positions \mathbf{R}_1 et \mathbf{R}_2 se rapportent respectivement à un noyau de l'espèce α et de l'espèce β . Par ailleurs, dans un fluide homogène et isotrope, cette fonction de distribution de paires ne dépend que de la distance $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ et on pose $g_{\alpha,\beta}(R) \equiv g_{\alpha,\beta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$. C'est cette fonction que l'on nomme la fonction de distribution radiale.

Pour utiliser cette dernière définition (3.7) dans un calcul numérique, il faut la discrétiser. On peut montrer (voir l'Annexe C et [6]) que :

$$g_{\alpha,\beta}(R) = \frac{V}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{\substack{i \in \{i\}_\alpha \\ j \in \{j\}_\beta}} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j) \right\rangle_c, \quad (3.8)$$

où $\{i\}_\alpha$ est l'ensemble des indices des noyaux de type α au nombre de N_α , \mathbf{R} est un vecteur² de norme R et $\langle \cdot \rangle_c$ est l'opérateur de moyenne statistique :

$$\langle A \rangle_c = \frac{1}{\mathcal{Z}_c} \int A(\mathbf{R}^N) \exp(-\beta U(\mathbf{R}^N)) d\mathbf{R}^N. \quad (3.9)$$

En supposant l'ergodicité du système physique, on remplace la moyenne statistique $\langle \cdot \rangle_c$ par la moyenne temporelle sur les trajectoires $\langle \cdot \rangle_t$. La stratégie numérique est alors de regarder noyau par noyau la composition de coquilles sphériques successives comprises entre R et $R + \Delta R$. On note $N_{i,\beta}(R)$ le nombre de particules de type β qui se trouvent à une distance $d \in [R, R + \Delta R]$ de la particule i . On a alors la formule discrétisée suivante [8] :

$$g_{\alpha,\beta}(R) = \left\langle \frac{\frac{1}{N_\alpha} \sum_{i \in \{i\}_\alpha} N_{i,\beta}(R)}{\frac{4\pi}{3} \frac{N_\beta}{V} ((R + \Delta R)^3 - R^3)} \right\rangle_t. \quad (3.10)$$

C'est cette expression qui a été utilisée pour analyser les simulations. Toutefois, l'utilisation de conditions aux limites périodiques induit un ordre à longue distance artificiel qu'il convient de ne pas prendre en compte. Ainsi, pour une boîte de simulation cubique de longueur a , la RDF n'est pertinente que jusqu'à une distance $a/2$. Au-delà, des artefacts de repliement peuvent apparaître. Nous ne pouvons donc pas obtenir d'information à longue distance. Cependant, nous allons voir que la simple exploration de la première (voire de la deuxième) sphère de coordination permet d'obtenir de précieux renseignements.

2. Sa direction est sans influence vu que le système est isotrope.

3.3.2 Étude de la structure du mélange hydrogène-hélium par la RDF

J'ai appliqué la formule (3.10) à l'ensemble des simulations effectuées du mélange équimolaire hydrogène-hélium. Les résultats obtenus sont très intéressants car ils donnent des informations sur les phases du mélange. La FIGURE 3.4 présente une série de résultats obtenus. Sur cette figure, il y a plusieurs éléments remarquables. Le premier est qu'il y a un effet de volume exclu dû aux répulsions de cœur. La distance caractéristique associée est d'environ 1 bohr pour l'hydrogène mais 2 bohr pour l'hélium. Par ailleurs, à haute température, les différentes courbes présentent à peu près la même forme avec un premier pic de faible amplitude indiquant la première sphère de coordination puis la RDF tend vers 1 correspondant à un état homogène désordonné. Il n'y a que pour l'hélium que l'on peut deviner une seconde sphère de coordination à haute densité. Les observations à basse température sont tout autres. En effet, les fonctions de distribution radiale sont nettement plus structurées pour les trois couples d'espèces étudiés. D'une part, sur la RDF hydrogène-hydrogène, on observe, surtout à basse densité, un premier pic très élevé, positionné à une distance de 1,4 bohr. Une observation tout à fait similaire a été faite par Lorenzen *et al.* [5] dans l'hydrogène pur. Ce phénomène est

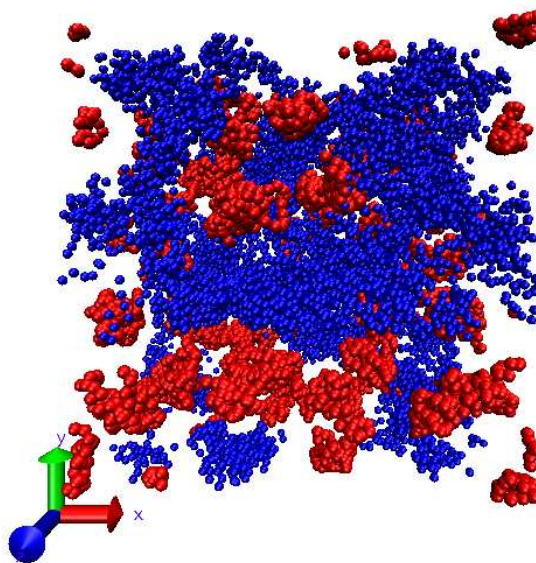


FIGURE 3.3 – Visualisation 3-D des trajectoires de l'hydrogène (bleu) et de l'hélium (rouge) dans le mélange équimolaire hydrogène-hélium pour une simulation à 3,60 g/cm³ et 2000 K, avec 128 noyaux. Les trajectoires sont échantillonnées tous les 5 pas de temps entre les pas de temps 1000 et 1800, soit une durée totale d'environ 0,4 ps. L'hélium reste localisé autour de positions moyennes alors que l'hydrogène diffuse à travers l'hélium solide.

dû à la forme moléculaire H₂ adoptée par l'hydrogène à basse densité et basse température. Ainsi, dans le mélange hydrogène-hélium, l'hydrogène forme également du dihydrogène dans ce régime thermodynamique. On observe, en outre, que ce pic s'estompe à la fois sous l'effet de la température et de la compression ce qui indique que le dihydrogène se dissocie. D'autre part, la RDF hélium-hélium révèle une structuration importante à basse température et lorsque la densité augmente. Les deux premières sphères de coordination se dessinent nettement, la RDF prenant alors une forme typique d'un milieu liquide, où les corrélations sont importantes même à relativement longue distance [6]. En outre, cette structuration devient encore plus sensible à 2000 K et pour les densités 2,39 et 3,60 g/cm³. Modulo les effets statistiques et thermiques, on observe une RDF qui est proche de celle d'un état cristallisé. Cette observation a été confirmée par les vidéos des simulations ainsi que par l'étude des trajectoires des particules. Celles-ci sont visibles sur la FIGURE 3.3 qui correspond à une simulation à 3,60 g/cm³ et

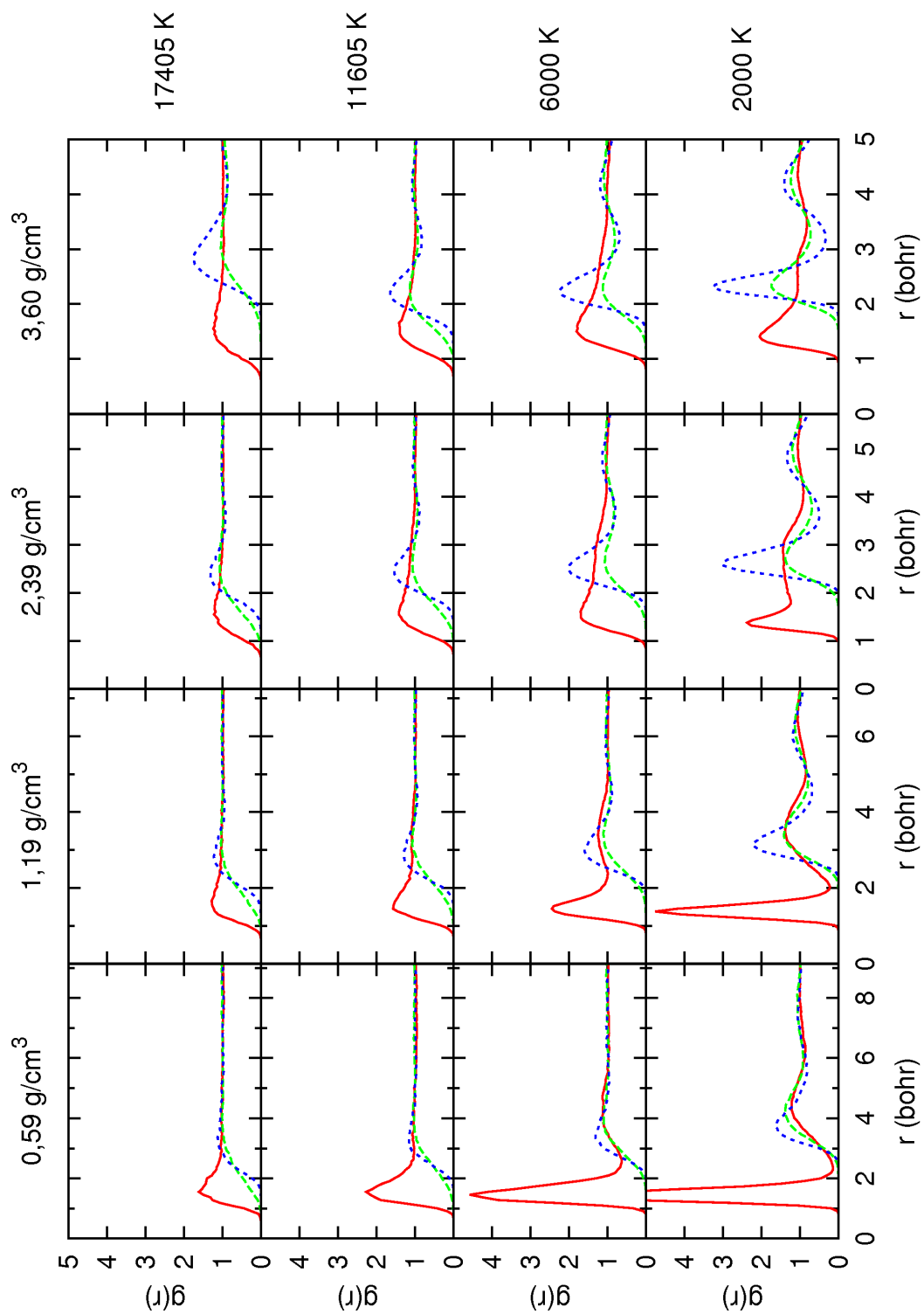


FIGURE 3.4 – Fonctions de distribution radiale H-H (trait plein rouge), He-He (trait pointillé bleu) et H-He (trait tireté vert) dans le mélange équimolaire hydrogène-hélium pour des densités allant de 0,59 à 3,60 g/cm³ et des températures de 2000 à 17405 K.

2000 K. On voit clairement que l'hélium oscille autour de positions fixes ce qui est typique d'une phase solide³. Ceci est compatible avec les prédictions de Vos *et al.* [1] et Lorenzen *et al.* [2] qui montrent une cristallisation de l'hélium pur dans cette gamme de paramètres. Enfin, la distribution croisée révèle que la structuration de l'hélium influence aussi l'hydrogène car la RDF H-He se module avec la densité, en suivant la structure adoptée par l'hélium. Dans cette gamme de densité et température, on peut donc affirmer que le système hydrogène-hélium adopte une structure solide pour l'hélium qui contraint la libre circulation de l'hydrogène ce qui est confirmé à la fois par les valeurs numériques des coefficients de diffusion et les corrélations qui apparaissent dans la RDF H-He. C'est aussi ce que traduit l'étude des trajectoires tracées sur la FIGURE 3.3.

Pour regarder plus précisément le rôle de la température et de la densité dans la structuration du mélange, nous avons tracé l'évolution des RDF le long d'isochores (FIGURE 3.5) et le long d'isothermes (FIGURE 3.6). L'étude des isochores montre, en premier lieu, l'effet de la température sur le volume exclu. On voit que dans tous les cas, plus la température augmente, et donc l'énergie cinétique, plus le système tend à venir explorer les régions de cœur. Ce qui est plus intéressant pour l'étude des phases du système est la modulation du premier pic de la RDF H-H que ce soit à basse ou à haute densité. Ainsi, à $0,59 \text{ g/cm}^3$ par exemple, on observe une nette diminution du pic principal entre 2000 K et 11000 K ce qui indique la dissociation du dihydrogène par les effets thermiques. Sur cet isochore, les effets sur la RDF H-He et He-He sont plus ténus. On observe surtout une disparition des oscillations dans la RDF et donc des corrélations (au volume exclu près) entre noyaux d'hélium, et, entre noyaux d'hélium et noyaux d'hydrogène, lorsque la température augmente. L'isochore à $3,60 \text{ g/cm}^3$ montre une structuration très nette des trois RDF – et donc du mélange – à basse température. En effet, l'hélium présente à 1000 K et 2000 K une forme apparemment cristalline pour se liquéfier à plus haute température tout en conservant des effets de corrélation (à nouveau, nous soulignons ici le fait que des effets quantiques peuvent modifier cette transition). Il semble d'ailleurs qu'à 6000 K, le système soit très proche de la cristallisation pour l'hélium. En outre, la structure de l'hélium influence également l'hydrogène dans cette gamme de paramètres. Ceci est, en effet, visible sur la fonction de distribution croisée qui présente des oscillations d'amplitude importante et corrélées avec la RDF de l'hélium.

L'étude des isothermes de la FIGURE 3.6 permet de caractériser les effets de la densité sur le mélange. À 2000 K, la RDF de l'hélium est intéressante car elle montre que le premier effet de la compression est de rapprocher les particules. Il s'agit d'une observation triviale mais tout à fait notable sur la RDF de l'hélium qui glisse peu à peu vers les régions de cœur lorsque la densité augmente. On observe, en outre, une amplitude de plus en plus grande des pics primaires et secondaires lorsque la den-

3. Nous devons toutefois rappeler ici que les simulations que nous avons effectuées sont classiques en ce qui concerne le déplacement des noyaux. Or, vues les densités élevées que nous considérons ici, les effets quantiques dans l'hélium solide pourraient être importants. Donc, même si les simulations laissent supposer une cristallisation de l'hélium, nous ne pouvons garantir que c'est bien le cas dans la réalité, du fait de ces corrections quantiques.

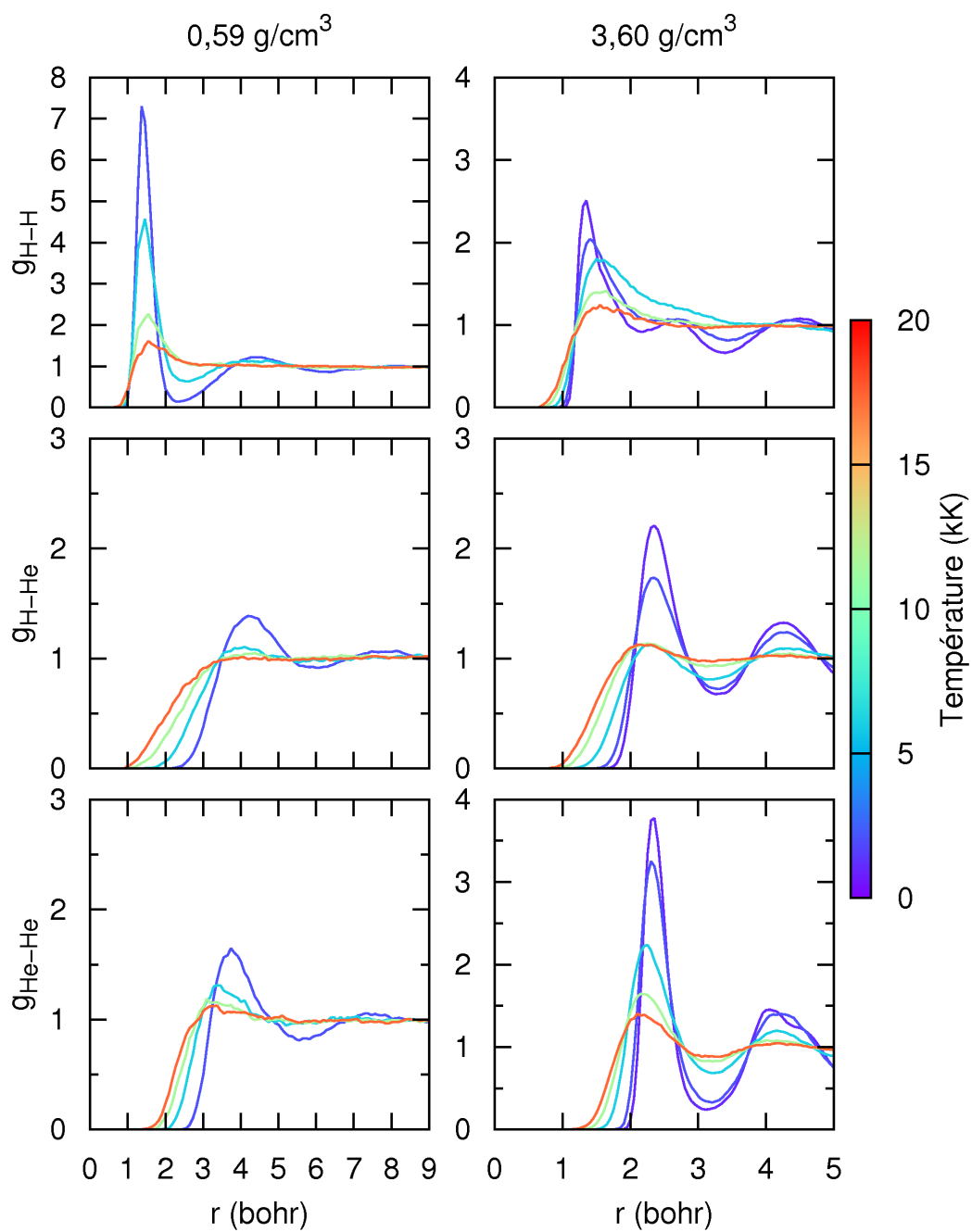


FIGURE 3.5 – Fonctions de distribution radiale du mélange équimolaire hydrogène-hélium à différentes températures pour les isochores à $0,59 \text{ g/cm}^3$ et $3,60 \text{ g/cm}^3$. Les échelles ne sont pas toutes identiques.

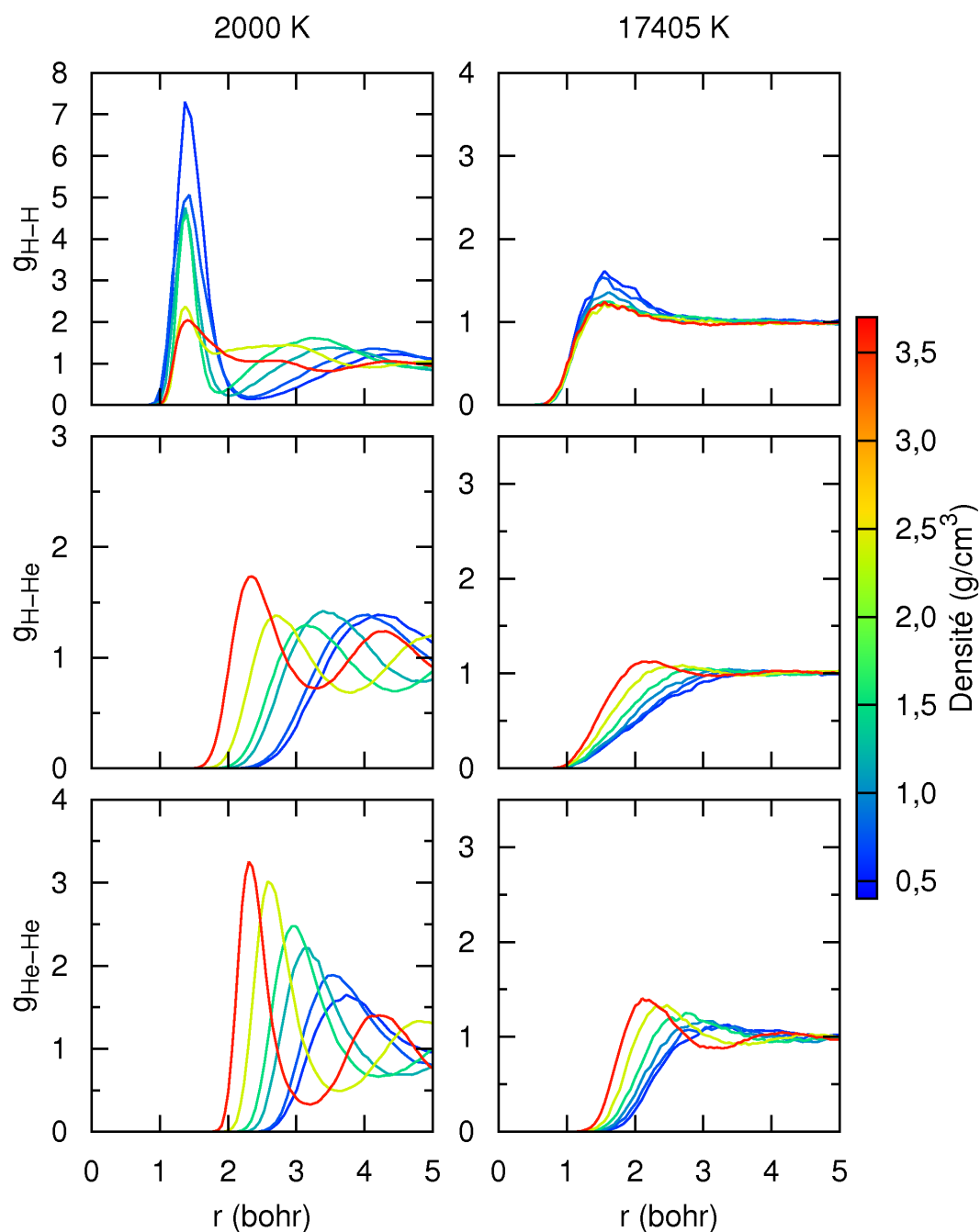


FIGURE 3.6 – Fonctions de distribution radiale du mélange équimolaire hydrogène-hélium à différentes densités pour les isothermes à 2000 K et 17405 K. Les échelles ne sont pas toutes identiques sur l'axe des ordonnées.

sité augmente. Ceci pointe l'influence structurante de la densité sur l'hélium. On arrive même, modulo les effets quantiques nucléaires, à la cristallisation de ce dernier au delà d'environ $2,3 \text{ g/cm}^3$. Pour l'hydrogène, seul le pic secondaire est translaté vers les petites distances. Le premier pic, lui, est toujours centré sur 1,4 bohr ce qui confirme qu'il s'agit bien d'un pic de type moléculaire, la longueur moyenne d'une liaison covalente ne dépendant quasiment pas de la densité. Toutefois, lorsque la densité augmente la hauteur de ce premier pic diminue ce qui est signe d'une dissociation, à l'instar de ce qui a été observé sur les courbes isochores. Ceci signifie que la température et la densité sont responsables, l'une et l'autre, de la dissociation de l'hydrogène. Enfin, la RDF croisée H-He présente une structuration assez importante, surtout à haute densité, mais même à basse densité, celle-ci est assez visible. Sur l'isotherme à 17405 K, l'effet de la compression est peu visible car masqué par les effets thermiques. On observe aussi une assez faible structuration du système (sauf pour l'hélium à haute densité). Dans ces conditions le système est globalement homogène et décorrélié (aux effets de cœur près).

Ainsi, l'étude de la fonction de distribution radiale dans le mélange permet d'obtenir des informations sur sa structure et ses phases. On observe notamment une cristallisation de l'hélium à haute densité et basse température. Le solidus peut être grossièrement estimé par une ligne entre 2 g/cm^3 -1000 K et $3,6 \text{ g/cm}^3$ -5000 K environ. Par ailleurs, l'évolution de la RDF de l'hydrogène indique une dissociation de celui-ci par les effets combinés de la température et de la densité. C'est déjà ce qui était observé dans le cas de l'hydrogène pur [3, 5, 11]. Nous allons maintenant quantifier un peu plus cette dissociation en estimant la fraction de dissociation dans le mélange.

3.4 Composition du mélange

Ainsi, si l'étude des RDF permet bien de détecter une dissociation de l'hydrogène, elle ne permet pas de quantifier aisément cette dissociation, car il n'est pas possible de faire la distinction, à haute densité, entre un état moléculaire quasi-permanent et un état fortement corrélé par la forte compression du milieu mais qui n'est que temporaire et qui ne correspond donc pas à un état moléculaire. Nous avons donc cherché d'autres méthodes pour estimer la fraction de dissociation.

3.4.1 Fraction de dissociation dans des simulations *ab initio*

Il est mal aisé de définir rigoureusement ce qu'est une molécule dans l'absolu, cela le devient encore bien davantage lorsque l'on considère un système de noyaux associé à un nuage électronique complexe dans des simulations de dynamique moléculaire quantique. Il ne peut s'agir que d'une définition approchée. Nous allons voir quelle stratégie peut être adoptée dans le cas du dihydrogène qui est un système particulièrement simple.

Nous définissons la fraction de dissociation α comme le rapport entre le nombre de noyaux hydrogène engagés dans une structure moléculaire $N_{\text{H, mol}}$ et le nombre total de noyaux hydrogène $N_{\text{H, tot}}$:

$$\alpha = \frac{N_{\text{H, mol}}}{N_{\text{H, tot}}}, \quad (3.11)$$

ainsi α vaut 1 lorsque tout l'hydrogène est sous forme moléculaire et vaut 0 lorsqu'il est dissocié. Par ailleurs, $\alpha = 0,5$ si l'on prend une molécule de dihydrogène et deux atomes dissociés, par exemple. Il reste maintenant à trouver un critère permettant de discriminer entre hydrogène moléculaire et hydrogène dissocié. Or, les liaisons chimiques présentent deux propriétés intéressantes : elles sont spatialement localisées (elles ont une longueur moyenne finie) et elles sont stables (elles ont une durée de vie appréciable). On peut donc considérer que deux noyaux qui restent suffisamment proches suffisamment longtemps forment une molécule. Mais cela suppose que l'on sache *a priori* que ces entités sont effectivement susceptibles de former une structure moléculaire⁴. Pour l'hydrogène pur, l'utilisation d'un tel critère spatio-temporel s'est révélé particulièrement efficace [11], c'est pourquoi nous avons aussi choisi de l'employer dans le cas du mélange H-He. La procédure numérique consiste à suivre dans le temps les paires de noyaux hydrogène séparés d'une distance inférieure à $r_{\text{H,max}}$ (localisation), seuil fixé *a priori*. On vérifie alors que ces noyaux restent dans cette sphère limite pendant une durée supérieure à $\tau_{\text{H,min}}$ (stabilité). Si tel est bien le cas, alors les noyaux sont considérés comme de l'hydrogène moléculaire, sinon, ils sont comptés comme dissociés. On fait le bilan à chaque pas de temps pour déterminer ensuite une valeur moyenne de la fraction de dissociation. Pour une simulation donnée, on obtient donc une valeur de la fraction de dissociation d'équilibre $\alpha = \alpha(\rho, T)$.

3.4.2 De l'hydrogène moléculaire à l'hydrogène dissocié dans le mélange hydrogène-hélium

Nous avons donc appliqué cette méthode au cas du mélange équimolaire hydrogène-hélium. En ce qui concerne les paramètres $r_{\text{H,max}}$ et $\tau_{\text{H,min}}$, nous en avons utilisés plusieurs pour le mélange équimolaire H-He. Nous avons effectué des calculs de dissociation avec $r_{\text{H,max}} = 1,6, 1,8$ et $2,0$ bohr. L'ordre de grandeur de la longueur de la liaison est fourni par nos précédents calculs de RDF (environ $1,4$ bohr). Il faut toutefois veiller à prendre un rayon de coupure un peu plus grand car les vibrations de la molécule entraînent un allongement (et alternativement, un raccourcissement) de la molécule. Ces trois valeurs de paramètres donnent des résultats sensiblement différents. Dans les figures ci-après, nous avons utilisé $r_{\text{H,max}} = 1,8$ bohr comme valeur moyenne et les résultats à $1,6$ et $2,0$ bohr ont délimité les barres d'incertitudes. Cependant, il est possible que la barre d'incertitude soit en réalité plus grande. Pour ce qui

4. Un contre-exemple simple est celui d'un cristal ionique pour lequel les noyaux restent proches de leurs voisins pendant un temps qui peut être substantiellement long sans pour autant qu'il s'agisse d'une molécule.

est du paramètre temporel, c'est la période de vibration du dihydrogène $\tau_{\text{H}_2, \text{vib}}$, estimée à $\tau_{\text{H}_2, \text{vib}} = 7,6$ fs, qui a servi d'étalon. Les résultats présentés ont ainsi été obtenus avec $\tau_{\text{H}, \text{min}} = 10 \tau_{\text{H}_2, \text{vib}}$.

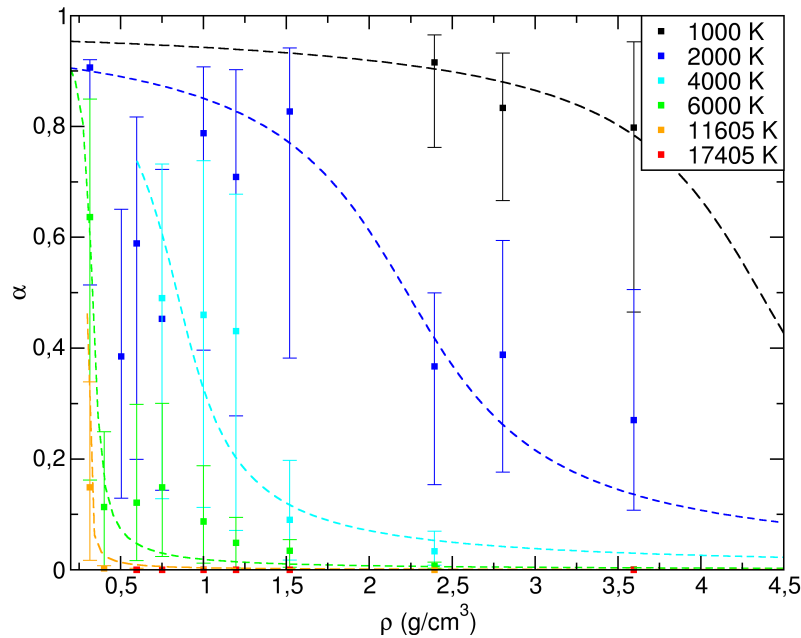


FIGURE 3.7 – Évolution de la fraction de dissociation de l'hydrogène dans le mélange équimolaire H-He en fonction de la densité massique le long d'isothermes allant de 1000 K à 17405 K. Les lignes pointillées sont des guides de lecture, issus de modélisation par une fonction tangente des points calculés.

Sur la FIGURE 3.7, j'ai tracé l'évolution de la fraction de dissociation de l'hydrogène en fonction de la densité le long de différents isothermes. Malgré des barres d'incertitude importantes, la tendance globale est assez nette. On observe pour chaque isotherme une dissociation induite par l'élévation de la densité. À température élevée, l'hydrogène est déjà dissocié. On retrouve ici un comportement déjà mis en avant dans l'hydrogène pur [3, 5, 11]. On peut estimer la ligne de dissociation pour le mélange H-He, en regardant les densités pour lesquelles $\alpha = 50$ %. Les résultats sont dans la TABLE 3.1. En revanche, nous n'avons pas trouvé jusqu'à présent d'explication quant à la forte variabilité de la fraction de dissociation à basse densité le long de l'isotherme 2000 K.

| Température (K) | Densité (g/cm ³) |
|-----------------|------------------------------|
| 6000 | 0,3 |
| 4000 | 0,8 |
| 2000 | 2,2 |
| 1000 | 4,3 |

TABLE 3.1 – Estimation de la limite de dissociation de l'hydrogène (50% H dissocié - 50% H moléculaire) dans le mélange équimolaire hydrogène-hélium.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que l'étude de la distribution statistique des positions relatives des noyaux est un élément clé pour la compréhension du comportement physique d'un matériau. L'évolution du déplacement quadratique moyen donne accès aux propriétés de diffusion des espèces. Celles-ci permettent de caractériser le milieu et le coefficient de diffusion est également une grandeur importante pour les simulations planétaires. Le calcul de la fonction de distribution radiale a permis de révéler des phases différentes dans le mélange hydrogène-hélium en fonction de la densité et de la température. Il y a une transition d'un état fluide à un état cristallisé de l'hélium à basse température et haute densité. L'étude de la diffusion a permis de montrer que dans certaines conditions, l'hydrogène continue, lui, à diffuser à travers cette matrice d'hélium. Par ailleurs, l'hydrogène présente une transition de dissociation à l'instar de ce qui a pu être observé dans l'hydrogène pur.

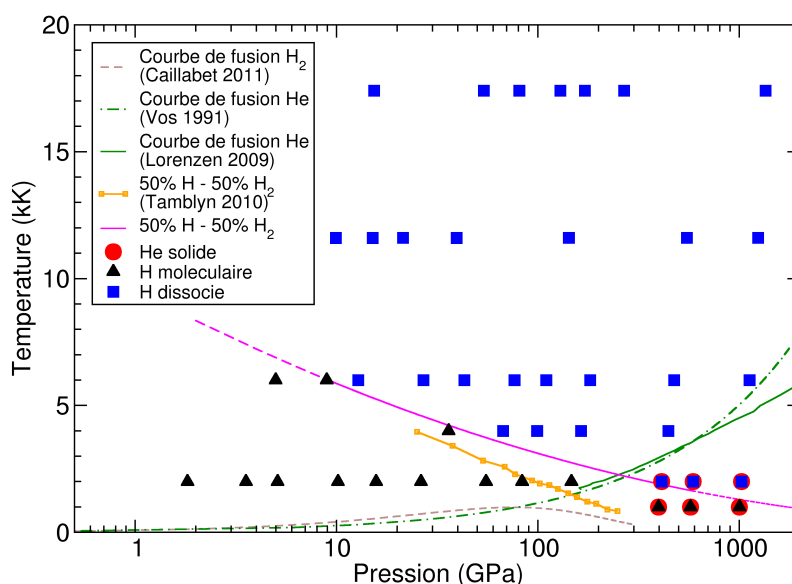


FIGURE 3.8 – Diagramme P-T des points de simulations du mélange équimolaire hydrogène-hélium. Nous avons indiqué les simulations avec hydrogène moléculaire (\blacktriangle), hydrogène dissocié (\blacksquare) ou hélium cristallisé (\bullet). Pour comparaison, nous avons tracé les courbes de fusion de l'hélium pur [1, 2], et de l'hydrogène pur [3], ainsi que la courbe de dissociation de l'hydrogène pur [4]. La courbe magenta est l'estimation de la ligne de dissociation du dihydrogène dans le mélange équimolaire H-He ; les tirets indiquent la tendance donnée par extrapolation.

Afin de comparer l'ensemble de nos observations dans le mélange hydrogène-hélium, nous avons placé les points de simulations dans un diagramme pression-température visible en FIGURE 3.8. Nous avons également tracé les principales courbes de fusion et de dissociation telles qu'elles sont globalement admises à l'heure actuelle dans les phases pures. On peut mentionner trois remarques principales. Comme la majorité des simulations ont été effectuées à des températures supérieures à 2000 K, nous n'avons pas d'indication sur l'influence de l'hélium sur le liquidus de l'hydrogène. En revanche, il sem-

ble que l'hydrogène n'ait pas ou peu d'effet sur la courbe de fusion de l'hélium. Nous avons observé six simulations à 1000 K et 2000 K qui présente une phase cristallisée de l'hélium. Le point à 1000 GPa - 6000 K qui correspond à une densité de $3,60 \text{ g/cm}^3$ présente une forte structuration de la RDF de l'hélium. Le système doit donc être proche de la cristallisation ce qui est compatible avec les observations dans l'hélium pur de Vos *et al.* [1] et de Lorenzen et al. [2]. Le mélange avec l'hydrogène apparaît donc comme peu perturbateur pour cette cristallisation.

En revanche, il n'en est pas de même pour la dissociation de l'hydrogène. En effet, nos simulations indiquent une déviation de la courbe de dissociation à haute pression. L'hélium joue donc un rôle de retardateur de la dissociation vis-à-vis de la pression. Dans le chapitre suivant, nous essaierons de comprendre le mécanisme physique à l'œuvre lors de cette dissociation, mais il s'agit d'un résultat intéressant car cela montre notamment que la loi de mélange idéal n'est pas suffisante pour la description du mélange hydrogène-hélium ce qui confirme les observations effectuées à partir des grandeurs thermodynamiques. Nous reviendrons, au chapitre suivant, sur la dissociation de l'hydrogène dans le cas d'une phase pure et dans celui du mélange. Nous montrerons qu'il est possible de relier les deux cas à l'aide d'un seul paramètre.

Enfin, même si l'étude des différentes observables que sont le coefficient de diffusion, la RDF et la fraction de dissociation a révélé certaines transitions de phases, ces grandeurs ne permettent malheureusement pas de détecter une éventuelle démixtion. En effet, la petite taille de nos simulations réduit grandement la capacité d'exploration de la fonction de distribution radiale (son extension maximale étant limitée à une demi-longueur de boîte de simulation). Nous n'avons accès, au mieux, qu'aux deux premières sphères de coordination et il faudrait pouvoir étudier des systèmes plus vastes pour obtenir un diagnostic pertinent d'une séparation de phase.

Bibliographie

- [1] W. L. Vos, A. de Kuijper, J.-L. Barrat, and J. A. chouten. High pressure phase diagram of helium-hydrogen calculated through fluid integral equations and density functional theory of freezing. *J. Phys. : Cond. Matt.*, 3(11) :1613, 1991.
- [2] W. Lorenzen, B. Holst, and R. Redmer. Demixing of hydrogen and helium at megabar pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :115701, Mar 2009.
- [3] L. Caillabet, S. Mazevet, and P. Loubeyre. Multiphase equation of state of hydrogen from *ab initio* calculations in the range 0.2 to 5 g/cc up to 10 eV. *Phys. Rev. B*, 83 :094101, Mar 2011.
- [4] I. Tamblyn and S. A. Bonev. Structure and phase boundaries of compressed liquid hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :065702, Feb 2010.
- [5] W. Lorenzen, B. Holst, and R. Redmer. First-order liquid-liquid phase transition in dense hydrogen. *Phys. Rev. B*, 82 :195107, Nov 2010.
- [6] J.-P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press, second edition, 1986.
- [7] R. Kubo. The fluctuation-dissipation theorem. *Rep. Prog. Phys.*, 29 :255, 1966.
- [8] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1991.
- [9] C. Caccamo. Integral equation theory description of phase equilibria in classical fluids. *Physics Reports*, 274(1-2) :1, 1996.
- [10] E. Matteoli and G. Ali Mansoori. A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures. *J. Chem. Phys.*, 103 :4672, September 1995.
- [11] J. Vorberger, I. Tamblyn, B. Militzer, and S. A. Bonev. Hydrogen-helium mixtures in the interiors of giant planets. *Phys. Rev. B*, 75 :024206, Jan 2007.

Analyse des propriétés de transport du mélange équimolaire hydrogène-hélium

Sommaire

| | | |
|-----|---|----|
| 4.1 | Introduction | 80 |
| 4.2 | Détermination des propriétés de transport à partir des résultats de DFT | 81 |
| 4.3 | Les propriétés de transport dans le mélange hydrogène-hélium | 85 |
| 4.4 | Des systèmes purs au mélange équimolaire | 91 |
| 4.5 | Conclusion | 94 |

Dans ce chapitre, nous utilisons la structure électronique calculée par la DFT pour déterminer les propriétés de transport et les propriétés optiques du mélange hydrogène-hélium. L'étude de la conductivité électrique, notamment, révèle une transition isolant-conducteur du système qui présente de fortes similitudes avec celle observée dans l'hydrogène pur. Nous chercherons à identifier l'influence de l'hélium sur cette transition et le lien qui existe entre les cas d'espèces pures et celui du mélange.

4.1 Introduction

Lorsqu'un système est fortement comprimé comme c'est le cas dans les intérieurs planétaires notamment, les atomes (ou molécules,...) sont contraints de se rapprocher fortement ce qui modifie leur structure électronique. Lorsque la compression augmente encore, les états liés disponibles deviennent moins nombreux que les électrons qui les occupent : il y a alors ionisation du système. Ceci se traduit par l'apparition d'électrons délocalisés dans le milieu, ce qui forme alors ce que l'on appelle un plasma dense. Or, la délocalisation des électrons modifie fortement les propriétés de transport (conductivité électrique, thermique) car le système est alors conducteur (à l'instar d'un métal). Pour étudier l'ionisation du système, il est donc crucial de déterminer ces propriétés de transport et de regarder leur évolution en fonction des conditions thermodynamiques. Nous allons voir dans ce qui suit, que la structure électronique obtenue par la méthode de Kohn-Sham nous permet d'obtenir de très bonnes estimations de la conductivité électrique et de la conductivité thermique mais également des propriétés optiques telles que la réflectivité ou l'absorption qui sont des grandeurs importantes pour les comparaisons expérimentales.

Nous ferons ensuite le parallèle entre ce que nous observons dans le mélange hydrogène-hélium et ce qui a été observé dans les phases pures. En effet, les analyses numériques [2, 3] et (semi-)analytiques [4, 5] de l'hélium suggèrent que celui-ci a un comportement de type isolant jusqu'à des densités très élevées, probablement de l'ordre de plusieurs g/cm^3 – même si ceci reste sujet à débat [6, 7] – pour ensuite devenir conducteur suite à son ionisation. Pour l'hydrogène, il en va tout autrement. En effet, il a été identifié [8] que la dissociation du dihydrogène s'accompagne d'une métallisation de l'hydrogène. Ceci a été confirmé, depuis, par les analyses séparées de la dissociation [9–12] et de la métallisation [1, 3] (voir la FIGURE 4.1 pour la mise en évidence, par l'évolution de la conductivité électrique, de cette métallisation de l'hydrogène pur). Et cette dissociation/métallisation intervient pour des régimes de pression beaucoup plus faibles que dans le cas de l'hélium. Il reste, cependant, de nombreuses questions en ce qui concerne le mélange hydrogène-hélium : présente-t-il une métallisation comme l'hydrogène ? comment évoluent les propriétés optiques ? les comportements de l'hydrogène pur sont-ils extrapolables simplement à ceux du mélange ? quelle est l'influence de l'hélium ? C'est à ces questions que nous tâcherons de trouver une réponse par l'analyse détaillée des propriétés de transport à partir des simulations de

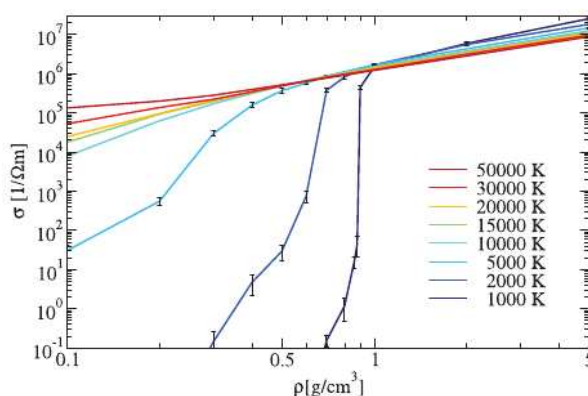


FIGURE 4.1 – Isothermes de conductivité électrique DC en fonction de la densité dans l'hydrogène pur [1]. On observe un net saut de conductivité en fonction de la densité pour les températures inférieures à 10000 K. Dans tous les cas, la limite à haute densité indique que le système est nettement conducteur.

dynamique moléculaire quantique.

4.2 Détermination des propriétés de transport à partir des résultats de DFT

Les simulations de dynamique moléculaire quantique permettent d'obtenir, outre la structure associée aux noyaux, des informations essentielles sur les propriétés électroniques du système. En effet, nous allons voir que nous pouvons estimer, à partir de la structure électronique déterminée par la DFT, les propriétés de transport du cortège électronique, que ce soit la conductivité électrique, la conductivité thermique ou bien les propriétés optiques. Il ne s'agit ici (et dans tout ce que suit) que des propriétés électroniques. Les noyaux, particules chargées, contribuent également à la conductivité thermique ou électrique, par exemple. Cependant, la différence de masse entre les électrons et les noyaux étant très grande, ce sont essentiellement les électrons qui sont responsables des phénomènes de conduction dans les régimes que nous étudions.

4.2.1 Relation entre structure électronique et propriétés de transport

Dans les simulations utilisant la DFT, à chaque instant, nous déterminons la densité électronique $n(\mathbf{r})$ de manière quantique et autocohérente. Pour ceci, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.3.3, nous utilisons un système auxiliaire d'électrons indépendants à température finie T , et auxquels sont associées les fonctions d'onde monoélectroniques $|\psi_i^{\mathbf{k}}\rangle$ (voir le paragraphe 1.4.2 pour les notations). Celles-ci sont solution d'un problème aux valeurs propres¹ :

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}|\psi_i^{\mathbf{k}}\rangle = \epsilon_{i,\mathbf{k}}|\psi_i^{\mathbf{k}}\rangle. \quad (4.1)$$

On obtient ainsi une structure de bandes avec un taux d'occupation donné par le facteur de Fermi-Dirac $f(\epsilon_{i,\mathbf{k}})$, fonction du niveau d'énergie $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$. À partir de cette structure électronique, il est possible de déterminer la réponse du système électronique de Kohn-Sham à une excitation extérieure [13]. Il s'agit d'un calcul perturbatif dépendant du temps au premier ordre de l'opérateur de courant. On trouve alors [14–16] que la conductivité électrique dynamique complexe σ suit, pour sa partie réelle, une forme de type Kubo-Greenwood² [17–19] :

$$\sigma_{\Re}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2\pi}{3\omega\mathcal{V}} \sum_{i,j} \sum_{\gamma=1}^3 (f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}})) \left| \langle \psi_j^{\mathbf{k}} | \nabla_{\gamma} | \psi_i^{\mathbf{k}} \rangle \right|^2 \delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \omega). \quad (4.2)$$

1. Avec des conditions aux limites périodiques.

2. Les unités atomiques ont été utilisées ici.

Dans cette équation, \mathcal{V} est le volume du système, ω est la pulsation de l'excitation extérieure, γ correspond à une direction dans un repère cartésien (x,y,z) et ∇_γ est l'opérateur gradient selon la direction γ . Dans cette expression, la fonction δ assure la conservation de l'énergie, le terme $(f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}}))$ interdit les transitions entre des bandes déjà complètement peuplées ou bien complètement vides, enfin, le terme entre bracket correspond à la matrice de transition associée à l'excitation du système électronique. On obtient ainsi la partie réelle de la conductivité électrique pour un point- \mathbf{k} donné, en fonction de l'impulsion d'excitation. En sommant sur les différents points- \mathbf{k} (avec pondération en fonction de la grille choisie), on obtient la conductivité globale $\sigma_{\Re}(\omega)$. Par ailleurs, si l'on suppose maintenant l'analyticit  de la conductivité complexe, alors on peut montrer que parties réelle et imaginaire satisfont les relations de Kramers-Kronig et on a :

$$\sigma_{\Im}(\omega) = -\frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^\infty \frac{\sigma_{\Re}(\nu)\omega}{(\nu^2 - \omega^2)} d\nu, \quad (4.3)$$

où le signe P devant l'intégrale, signifie que l'on en prend la partie principale. Ainsi, à partir de la seule partie réelle de la conductivité, on accède à l'intégralité de la conductivité complexe $\sigma(\omega) = \sigma_{\Re}(\omega) + i \sigma_{\Im}(\omega)$.

Mais la conductivité électrique est directement reliée aux propriétés optiques du milieu. En effet, la constante diélectrique du matériau est reliée à la conductivité électrique par [13] :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b(\omega) + i \frac{4\pi \sigma(\omega)}{\omega}. \quad (4.4)$$

Dans cette expression, ϵ_b correspond à la contribution des états liés qui peuvent intervenir dans les propriétés optiques. Toutefois, dans les cas qui nous intéressent, la contribution dominante provient des électrons libres et donc du terme faisant intervenir la conductivité $\sigma(\omega)$. On pose donc généralement $\epsilon_b(\omega) = 1$. Enfin, les propriétés optiques sont obtenues à partir de l'indice optique complexe qui est simplement :

$$n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}, \quad (4.5)$$

où la racine carrée doit être prise au sens des complexes.

Expérimentalement, on ne mesure pas directement l'indice optique mais plutôt les phénomènes de réflexion à l'interface entre le milieu étudié et un autre milieu de référence. On obtient alors la réflectivité qui, si l'on prend un milieu de référence d'indice n_0 , s'exprime [20] :

$$R(\omega) = \frac{|n(\omega) - n_0(\omega)|^2}{|n(\omega) + n_0(\omega)|^2}. \quad (4.6)$$

Là encore, la plupart du temps on se contente de prendre $n_0(\omega) = 1$ comme approximation car l'essentiel des contributions à $R(\omega)$ provient de l'indice optique du milieu étudié, dans les conditions dans lesquelles sont menées les mesures. Par ailleurs, dans certains cas, on peut préférer mesurer l'absorption

linéique $\alpha(\omega)$ du milieu. En utilisant les définitions précédentes, on a [20] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi \sigma_{\Re}(\omega)}{n_{\Re}(\omega) c}, \quad (4.7)$$

où c est la vitesse de la lumière et l'indice \Re signifie que l'on a pris la partie réelle. Ainsi, la structure électronique obtenue par la DFT nous permet de calculer à la fois la conductivité électrique d'origine électronique mais aussi des propriétés optiques telles que la réflectivité et l'absorption.

En outre, on peut également s'intéresser aux propriétés thermiques liées aux électrons. En effet, la théorie d'Onsager [21] permet de déterminer la réponse du système à un champ électrique \mathbf{E} et un gradient thermique ∇T . Ceux-ci induisent des courants électrique \mathbf{j} et thermique \mathbf{j}_q qui satisfont, dans la limite de la réponse linéaire :

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \frac{1}{e} \left(e L_{11} \mathbf{E} - \frac{L_{12} \nabla T}{T} \right); \quad (4.8)$$

$$\langle \mathbf{j}_q \rangle = \frac{1}{e^2} \left(e L_{21} \mathbf{E} - \frac{L_{22} \nabla T}{T} \right). \quad (4.9)$$

Les coefficients L_{ij} sont des coefficients de couplage. On a d'ailleurs directement que $L_{11} = \sigma_{\Re}$. Et si l'on prend le cas où le courant \mathbf{j} est nul, alors on a :

$$\langle \mathbf{j}_q \rangle = -\frac{1}{e^2 T} \left(L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}} \right) \nabla T \equiv -\kappa_T \nabla T, \quad (4.10)$$

ce qui définit la conductivité thermique électronique κ_T . Les relations de Chester-Tellung-Kubo-Greenwood [22] permettent de relier les coefficients L_{ij} à la conductivité. Puis en utilisant l'expression (4.2), on peut montrer que les coefficients $L_{ij}(\omega)$ à excitation non nulle prennent la forme [23, 24] :

$$L_{ij}(\omega) = (-1)^{i+j} \frac{2\pi}{3\omega\mathcal{V}} \sum_{n,m,\mathbf{k},\alpha} (f(\epsilon_{m,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{n,\mathbf{k}})) \left| \langle \psi_n^{\mathbf{k}} | \nabla_{\gamma} | \psi_m^{\mathbf{k}} \rangle \right|^2 (\epsilon_{m,\mathbf{k}} - \mu)^{i-1} (\epsilon_{n,\mathbf{k}} - \mu)^{j-1} \delta(\epsilon_{n,\mathbf{k}} - \epsilon_{m,\mathbf{k}} - \omega), \quad (4.11)$$

où μ est le potentiel chimique électronique, la sommation sur (m, n, α) est identique à celle sur (i, j, α) dans l'égalité (4.2) et la sommation sur \mathbf{k} est une somme pondérée sur les points- \mathbf{k} dont la pondération est liée à la grille utilisée (voir [25] dans le cas des grilles Monkhorst-Pack). Cette expression nous permet donc de calculer les coefficients de la théorie d'Onsager et notamment, donnent accès à la conductivité thermique κ_T .

Ainsi, la structure électronique de Kohn-Sham nous permet de calculer toute une série de propriétés de transport et optiques. Ce sont des informations essentielles pour la compréhension du comportement physique du matériau. Elles permettent de déterminer le caractère isolant ou conducteur du milieu, donnent accès à des grandeurs importantes pour les simulations astrophysiques comme la conductivité

thermique ou bien les opacités. Nous devons toutefois émettre un bémol à ceci. En effet, les grandeurs calculées sont les grandeurs associées à la structure électronique de Kohn-Sham qui est fictive et non à la structure électronique réelle du milieu qui pourrait *a priori* donner des résultats différents. Toutefois, les estimations données par ce biais sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux (voir le cas des réflectivités de l'hélium par exemple [2, 6] et les mesures de conductivités électriques du cuivre [26]) ce qui valide *a posteriori* cette méthode.

4.2.2 Mise en œuvre numérique

Nous n'entrerons pas ici dans les détails numériques des algorithmes pour calculer les différentes grandeurs évoquées à partir de la structure électronique. Nous avons pour ceci utilisé le code CONDUCTI qui est un exécutable annexé au code ABINIT [27]. Cependant, le calcul de structure électronique effectué en amont nécessite de prendre quelques précautions. En effet, la première chose tient au nombre de bandes employé. Les sommations sur i et j dans l'équation (4.2) sont théoriquement infinies, ce qui n'est pas possible numériquement. Or l'essentiel des bandes qui sont intéressantes pour les transitions apparaissant dans les coefficients L_{ij} sont celles proches du niveau de Fermi. On peut donc légitimement se limiter aux bandes les plus basses en énergie (en allant jusqu'au niveau de Fermi). Toutefois, les excitations vont induire des transitions de bandes électroniques occupées – $f(\epsilon) \neq 0$ – vers des bandes qui peuvent être totalement inoccupées³. Or ces bandes *vides* ne contribuent pas aux grandeurs thermodynamiques et le nombre de bandes réduit que l'on a choisi par convergence des grandeurs thermodynamiques n'est pas suffisant. Il faut en effet calculer les bandes de la structure de Kohn-Sham au-delà de la dernière bande occupée afin de pouvoir estimer correctement les matrices de transitions qui font intervenir des bandes inoccupées. En fait, si l'on note ϵ_{do} le niveau d'énergie de la bande i_{do} , bande occupée de plus haute énergie, et que l'on souhaite regarder des excitations $\omega \leq \omega_{max}$, alors il faut déterminer toutes les bandes jusqu'à la bande i_{max} d'énergie ϵ_{max} telle que $\epsilon_{do} + \omega_{max} \leq \epsilon_{max}$ ⁴. Dans nos simulations, nous avons choisi de regarder des excitations allant jusqu'à 1 Ha ce qui permet une couverture complète du spectre visible notamment.

En outre, les propriétés de transport sont beaucoup plus sensibles au nombre de points-k utilisé que les grandeurs thermodynamiques ou la détermination des trajectoires physiques. En effet, pour une convergence sur la conductivité électrique de l'ordre de quelques pour-cents, il est nécessaire d'employer des grilles Monkhorst-Pack jusqu'à $4 \times 4 \times 4$ comme points-k pour les simulations les plus structurées.

3. Elles ne sont jamais totalement inoccupées car la fonction de Fermi n'est jamais rigoureusement nulle à température finie. Cependant, à la précision numérique près, elles le sont.

4. En fait, ceci ne fonctionne que pour la partie réelle de la conductivité électrique et les coefficients d'Onsager. Pour la partie imaginaire de la conductivité électrique, tout le spectre des excitations est nécessaire pour calculer l'intégrale (4.3). Cependant, l'essentiel des contributions de l'intégrande est associé à des valeurs de ν proches de ω (sauf cas pathologique). Ainsi si l'on a accès à $\sigma_{\mathcal{R}}$ jusqu'à ω_{max} , alors l'intégrale calculée doit rester correcte pour des excitations inférieures (suffisamment) à ω_{max} . Cela nécessiterait d'être quantifié, mais on peut estimer que le spectre visible est lui bien couvert en optant pour $\omega_{max} = 1$ Ha.

Tout ceci impose d'avoir un niveau de détail bien supérieur pour le calcul des propriétés de transport que pour déterminer l'évolution temporelle des trajectoires nucléaires ou bien les grandeurs thermodynamiques. Ainsi, nous avons choisi de prendre un certain nombre de configurations (en générale de 10 à 20 par simulation) des noyaux calculées à différents instants au cours d'une simulation pour recalculer la structure électronique avec davantage de points- \mathbf{k} et un nombre de bandes suffisant et déterminer, ensuite, les propriétés de transport instantanées. Nous avons, alors, effectué des moyennes pour obtenir les propriétés de transport moyennes en fonction de la densité et de la température.

Enfin, l'utilisation de l'approche PAW dans nos calculs nécessite une adaptation des formules précédemment évoquées. L'ensemble des transformations nécessaires ainsi que des exemples de résultats sont détaillés dans l'article de Mazevet *et al.* [28].

4.3 Les propriétés de transport dans le mélange hydrogène-hélium

Nous avons donc appliqué cette méthode sur les simulations de dynamique moléculaire quantique du mélange équimolaire hydrogène-hélium. Ceci a permis de calculer les conductivités électriques et thermiques d'origine électronique ainsi que les propriétés optiques du mélange. Les résultats sont présentés ci-après.

4.3.1 La conductivité électrique

L'application de l'expression (4.2) a permis de calculer la partie réelle de la conductivité électrique en fonction de l'énergie (impulsion) d'excitation. Un exemple de résultat est montré sur la FIGURE 4.2. Les courbes fines correspondent à la conductivité estimée à différents instants. Elles indiquent que l'on a une certaine variabilité de la conductivité au cours du temps. La conductivité moyenne indiquée en rouge présente un profil assez particulier avec une évolution d'abord croissante en fonction de ω puis décroissante passée une excitation de l'ordre de 0,7 Ha (spectre X-UV). Ceci est à comparer au comportement des métaux qui suivent, en première approximation une loi de type Drude qui donne une conductivité de la forme :

$$\sigma(\omega) = \frac{n_e \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (4.12)$$

où l'on a posé n_e la densité électronique libre et τ un temps de relaxation. Or cette expression est décroissante lorsque ω augmente. Ceci indique que le mélange n'a pas le comportement d'un métal, même si l'ordre de grandeur de sa conductivité le classe plutôt dans la catégorie des conducteurs. On peut donc conclure qu'à 3,60 g/cm³ et 17405 K, le mélange équimolaire hydrogène-hélium est un conducteur (pas très bon) mais ne présente pas un comportement dynamique typique d'un métal.

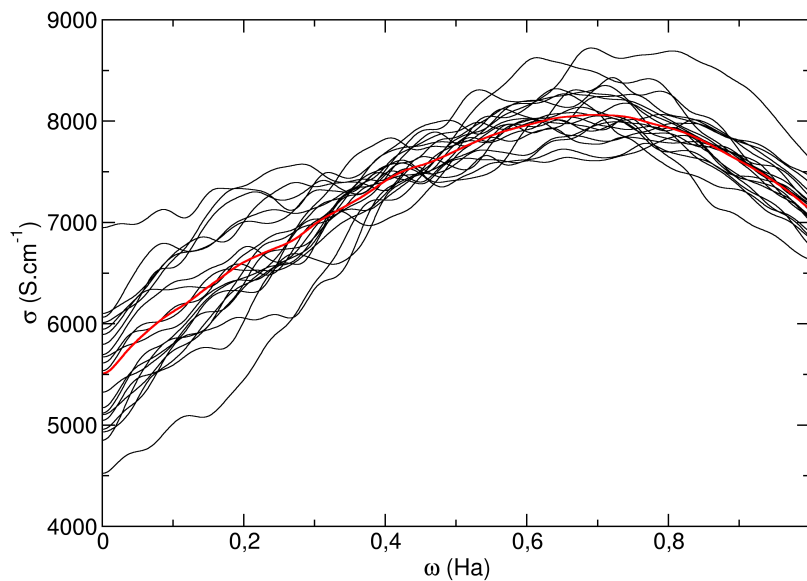


FIGURE 4.2 – Conductivité électrique en fonction de l'excitation pour un mélange équimolaire H-He à $3,60 \text{ g/cm}^3$ et 17405 K . Les courbes en noir correspondent à la conductivité à différents instants au cours de la simulation. La courbe en rouge est la conductivité moyenne.

Sur la FIGURE 4.3⁵, nous avons tracé l'évolution de la conductivité électrique en courant continu σ_{DC} dans le mélange équimolaire hydrogène-hélium en fonction des conditions thermodynamiques. La conductivité DC est déterminée comme la limite à excitation nulle de la conductivité dynamique $\sigma_{\Re}(\omega)$. On observe sur ce graphique que le comportement du mélange change drastiquement en fonction des paramètres thermodynamiques. En effet, à basse pression et basse température le système est isolant avec des conductivités de l'ordre de $10^{-4} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, alors qu'à haute température et haute pression on trouve un état conducteur. On note une dépendance en la température car, pour 100 GPa par exemple, la conductivité passe de $10^{-4} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à un peu moins de $10^3 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ lorsque la température passe de 2000 K à 17405 K . En revanche, à haute pression, la différence n'est que d'un facteur 10 en conductivité. Mais on note également une forte dépendance en la pression car le système présente pour des températures inférieures à 6000 K une transition abrupte d'un état isolant à un état conducteur. Au dessus de 6000 K , la conductivité varie aussi de façon croissante avec la pression mais de manière beaucoup plus continue.

Des observations similaires ont également été faites dans le cas de l'hydrogène pur par Holst *et al.* [1]. Ils ont noté une forte augmentation de la conductivité par compression de l'hydrogène à basse température et une évolution plus continue à plus haute température, le seuil se situant aux alentours de 5000 K (voir FIGURE 4.1). *A contrario*, même si des discussions sont toujours en cours sur la transition

5. Les incertitudes ont été estimées en utilisant une hypothèse de répartition gaussienne des mesures et en supposant que chaque mesure était décorrélée des autres [1, 29]. On a donc, en notant σ_{rms} la variance des mesures, N_{mes} le nombre de mesures, une incertitude estimée par $\Delta\sigma = \sigma_{\text{rms}} / \sqrt{N_{\text{mes}}}$.

isolant/conducteur de l'hélium [6, 7], les prédictions théoriques [4, 5] ou numériques [2, 3] indiquent que l'hélium est globalement isolant dans les conditions de pression et température explorées ici. Ainsi, le comportement du mélange, pour ce qui concerne la conductivité électrique, apparaît comme essentiellement dominé par le comportement de l'hydrogène. Toutefois, la différence de conductivité à haute pression entre les isothermes à basse température (inférieure à 2000 K) et ceux à plus haute température peut être interprétée comme le début de l'ionisation thermique de l'hélium qui contribue alors à la conduction totale du système. Nous aurons l'occasion de revenir plus en détails sur la comparaison entre les espèces pures et le mélange dans le paragraphe 4.4 où nous chercherons à définir les paramètres clés dans cette transition isolant-conducteur. En attendant, nous pouvons conclure que le mélange hydrogène-hélium présente une transition nette isolant-conducteur qui n'est pas sans rappeler celle de l'hydrogène. Le plateau de conductivité atteint à haute pression est de l'ordre de 10^3 - $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

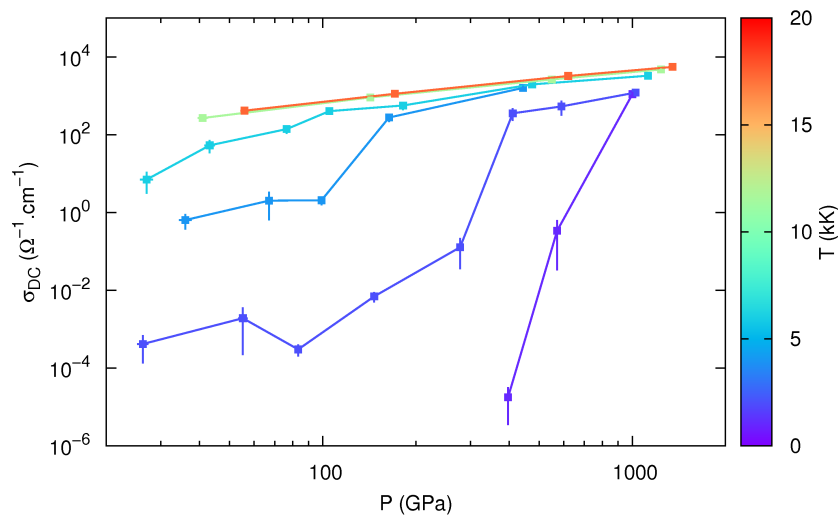


FIGURE 4.3 – Isothermes de conductivité électrique en courant continu pour le mélange équimolaire H-He en fonction de la pression du système.

4.3.2 La conductivité thermique

En parallèle de la conductivité électrique, nous avons effectué les calculs de conductivité thermique κ_T telle que définie par l'égalité (4.10). Les résultats sont présentés sur la FIGURE 4.4. On observe que l'évolution qualitative de la conductivité thermique est globalement la même que celle de la conductivité électrique. À basse température, le système évolue abruptement d'un état isolant thermique (environ 10^{-4} W/m/K à 2000 K) vers un état conducteur thermique (10 à 100 W/m/K à 2000 K). Pour les températures supérieures à 6000 K on observe une évolution continue avec un état relativement conducteur ($\kappa_T \geq 1$ W/m/K) sur la gamme de densité explorée. On remarque par ailleurs, comme pour la conductivité électrique, un plateau de conductivité thermique à haute densité, plus bas à 2000 K qu'aux températures supérieures.

Les conductivités thermiques sont des paramètres qui peuvent se révéler importants dans certaines modélisations astrophysiques et un des modèles couramment utilisés est celui de Potekhin *et al.* [30]. Nous avons donc souhaité le comparer à nos résultats numériques : les courbes associées sont également tracées sur la FIGURE 4.4. On remarque d'emblée que quels que soient les paramètres thermodynamiques, la conductivité thermique déterminée par le modèle de Potekhin *et al.* est nettement supérieure à celle que nous calculons (au moins un ordre de grandeur). Toutefois, ceci n'est pas totalement surprenant car ce modèle suppose que le système est totalement ionisé. Or, dans ces conditions, l'hélium n'est pas complètement ionisé ce qui, d'une part, diminue la densité d'électrons de conduction, et, d'autre part, diminue leur mobilité car l'hélium et son cortège électronique lié contraint la délocalisation des électrons libres. Enfin, à basse densité et basse température, l'hydrogène n'est plus ionisé non plus et l'on trouve un comportement isolant qui ne peut être prédit par le modèle de Potekhin *et al.* Ainsi, même si les calculs avec ce modèle sont totalement justifiés à haute température dans les plasmas totalement ionisés, dans les conditions que nous avons explorées, il ne permet pas de capturer le comportement du mélange hydrogène-hélium qui nécessite une toute autre modélisation. Il pourrait être intéressant de voir les conséquences que cela pourrait avoir dans les modèles non-adiabatiques des planètes géantes, comme le modèle double-diffusif développé par Leconte *et al.* [31].

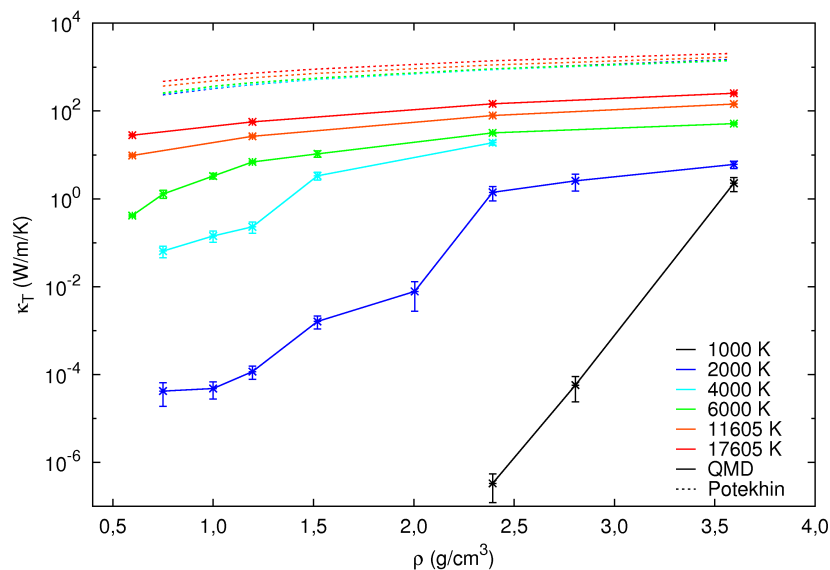


FIGURE 4.4 – Isothermes de conductivité thermique continue pour le mélange équimolaire H-He en fonction de la densité massique du système. Les prédictions données par le modèle de Potekhin *et al.* [30] sont indiquées en trait tireté.

4.3.3 La loi de Wiedemann-Franz

En 1853, l'analyse systématique de plusieurs métaux par G. Wiedemann et R. Franz les a amenés à postuler une loi phénoménologique selon laquelle le rapport κ_T/σ est proportionnel à la température

avec approximativement la même constante de proportionnalité pour tous les métaux [32]. Les études théoriques de la première moitié du XX^e siècle ont confirmé ce résultat et en posant :

$$L = \frac{e^2}{k_B^2 \sigma T} \kappa_T, \quad (4.13)$$

que l'on appelle nombre de Lorenz, alors les métaux obéissent à la loi dite de Wiedemann-Franz-Lorenz qui énonce que le rapport L est une constante qui vaut $L_0 = \frac{\pi^2}{3}$. Pour étudier le comportement du mélange hydrogène-hélium et le comparer à celui d'un métal, nous avons tracé l'évolution du nombre de Lorenz en fonction de la densité pour les différents isothermes étudiés. Les courbes sont visibles sur la FIGURE 4.5⁶. On observe que, dans la limite haute densité, le système tend effectivement vers la valeur L_0 suggérant, par rapport à la loi de Wiedemann-Franz, un comportement de type métallique, même si cela semblait contredit par la conductivité électrique dynamique (voir le paragraphe 4.3.1). Cependant, à basse densité, des déviations plus ou moins drastiques sont observées. Ainsi, à haute température (10000 K et au-delà), une déviation continue est visible, observation qui a aussi été constatée dans l'hydrogène pur [1]. En revanche, pour les températures plus faibles, le système présente une rupture qui intervient à la transition isolant/conducteur. On retrouve donc l'empreinte de cette transition dans l'évolution du nombre de Lorenz indiquant effectivement un changement qualitatif important de comportement pour le matériau. Enfin, une autre limite théorique existe, il s'agit de la limite de Spitzer [34] à basse densité, mais nous sommes trop limités par les capacités de calcul pour pouvoir la retrouver avec nos simulations.

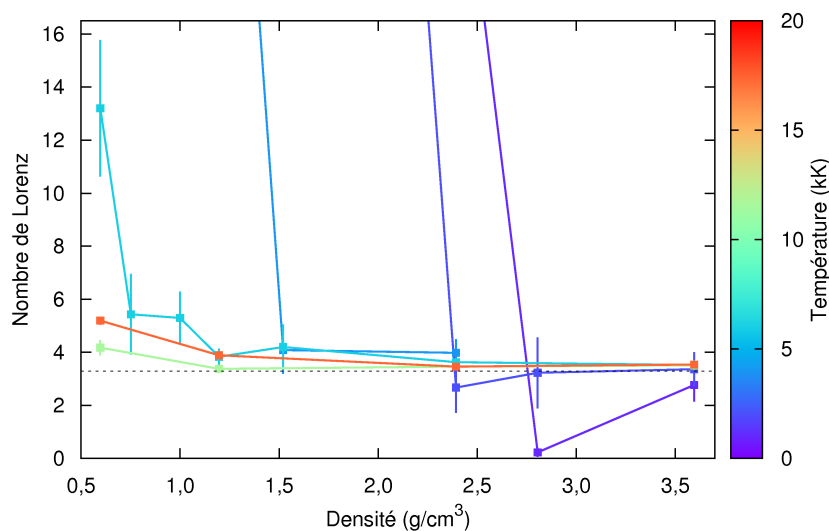


FIGURE 4.5 – Isothermes du nombre de Lorenz pour le mélange équimolaire H-He en fonction de la densité. La ligne pointillée indique la valeur $L_0 = \frac{\pi^2}{3}$ obtenue par la théorie des métaux [13] et phénoménologiquement par Wiedemann et Franz [32].

6. Les incertitudes ont été évaluées ici par la méthode des covariances (moyenne géométrique des erreurs relatives) [33]

4.3.4 Les propriétés optiques

L'application des expressions (4.6) et (4.7) nous a permis d'obtenir, en outre, les propriétés optiques du mélange hydrogène-hélium. Celles-ci sont primordiales pour une éventuelle comparaison avec l'expérience. En effet, l'utilisation d'un laser-sonde qui se réfléchit à l'interface de l'onde de choc (voir le paragraphe 2.4.1 et le *supplementary materials* de l'article de Celliers *et al.* [6]) permet de déterminer la réflectivité par exemple. Celle-ci permet, d'une part, de voir si le système se comporte comme un conducteur, et d'autre part, de vérifier les estimations *ab initio* des propriétés de transport. Si les réflectivités mesurées ne sont pas compatibles avec les prédictions numériques, alors il y a peu de chance que les autres estimations soient correctes.

Sur la FIGURE 4.6, nous pouvons voir l'influence de l'énergie du photon incident sur les propriétés optiques du mélange dans deux cas limites : à $2,39 \text{ g/cm}^3$ -1000 K il se comporte comme un isolant et à $2,39 \text{ g/cm}^3$ -17405 K comme un conducteur. On observe à la fois sur la réflectivité (SOUS-FIGURE 4.6a) et l'absorption (SOUS-FIGURE 4.6b) que le comportement à haute énergie est approximativement le même dans les deux cas, avec une relativement faible dispersion des valeurs qui plus est. En revanche, pour des énergies faibles, le conducteur voit sa réflectivité tendre vers 1 alors que l'isolant a une réflectivité plus proche de 0. Une observation similaire peut-être faite pour l'absorption. On voit d'ailleurs une très forte variabilité de l'absorption au cours du temps pour la simulation à basse température, ce qui, au passage, limite grandement la qualité des valeurs moyennes obtenues dans ces conditions.

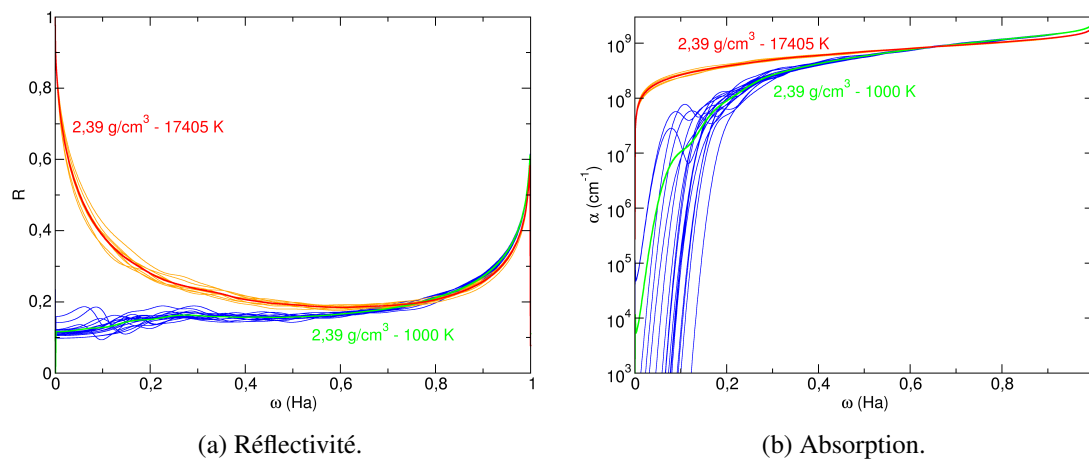


FIGURE 4.6 – Réflectivité et absorption en fonction de l'énergie du photon d'excitation pour le mélange équimolaire hydrogène-hélium. Les courbes en orange et celles en bleu sont des courbes instantanées pour les conditions $2,39 \text{ g/cm}^3$ -17405 K et $2,39 \text{ g/cm}^3$ -1000 K respectivement. Les courbes rouge et verte sont les moyennes associées.

Nous avons effectué des moyennes de manière systématique sur les différentes simulations en nous focalisant sur une longueur d'onde de 532 nm – longueur d'onde couramment utilisée comme sonde dans les expériences de choc. Les résultats sont présentés sur la FIGURE 4.7. Sur l'absorption, on retrouve

approximativement les mêmes caractéristiques que sur les propriétés de transport avec une forte élévation de l'absorption concomitante avec la transition isolant/conducteur. En revanche, la réflectivité ne laisse pas apparaître de rupture nette et systématique en lien avec cette transition. Cependant, ces valeurs de réflectivité vont pouvoir servir de références pour les expériences. Par ailleurs, nous verrons au Chapitre 5 que la réflectivité est un outil privilégié pour la détection de certaines transitions de phases.

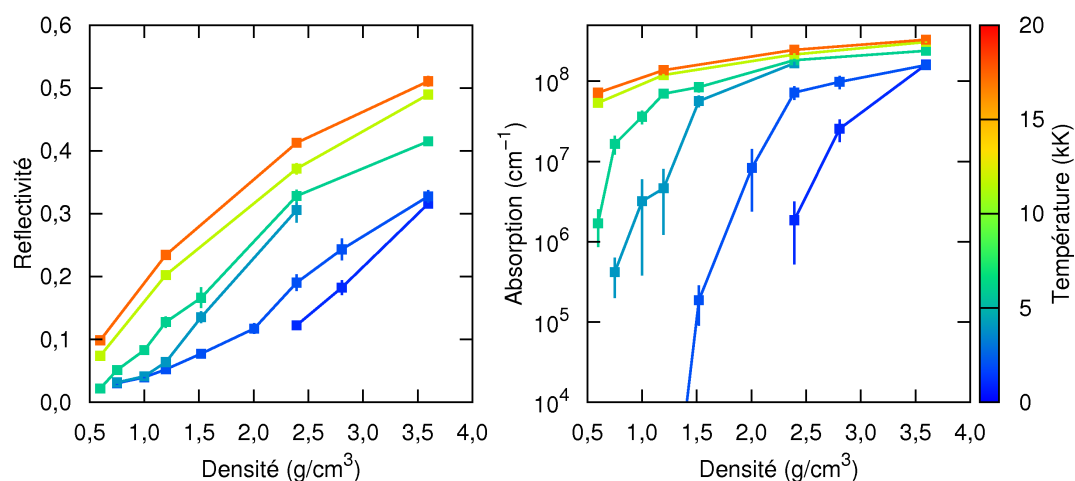


FIGURE 4.7 – Réflectivité et absorption à 532 nm dans le mélange hydrogène-hélium en fonction de la densité pour différentes températures.

4.4 Des systèmes purs au mélange équimolaire

Dans le paragraphe précédent, nous avons prouvé l'existence d'une transition isolant/conducteur dans le mélange hydrogène-hélium visible sur les propriétés de transport comme sur l'absorption à 532 nm. Par ailleurs, les travaux précédents sur l'hydrogène [1] et l'hélium [2, 3] ont montré que, dans les conditions thermodynamiques que nous avons explorées, l'hélium reste essentiellement isolant avec un faible effet d'ionisation à haute densité, alors que l'hydrogène présente un net saut de conductivité de par sa métallisation sous l'effet de la compression. Il apparaît donc que c'est l'hydrogène qui est responsable du saut de conductivité dans le mélange hydrogène hélium. En mettant en parallèle les études sur les espèces pures avec nos résultats, nous allons proposer une interprétation microscopique de l'influence de l'hélium sur l'ionisation de l'hydrogène et donc sur la transition isolant/conducteur.

4.4.1 Retour sur la conductivité électrique

En premier lieu, nous avons cherché à comparer à pression et température données les valeurs de conductivité de l'hydrogène pur et celle du mélange H-He. Les résultats sont tracés sur la FIGURE 4.8. Il apparaît clairement que si les comportements des deux systèmes sont bien qualitativement

les mêmes, il y a deux différences majeures : la conductivité est nettement plus basse dans le mélange que dans l'hydrogène pur ; la rupture de pente a lieu à beaucoup plus haute pression dans le mélange. Autant le premier point pourrait être attribué à un effet isolant de l'hélium, le deuxième indique clairement une déviation par rapport à une loi linéaire de mélange.

Pour le confirmer, nous avons procédé à l'évaluation à une pression et une température données – 160 GPa-4000 K en l'occurrence – à l'évaluation de la conductivité des espèces pures H et He et du mélange. Si on note ν_α la densité numérique en noyaux pour l'espèce α (H, He, H/He) et σ_α la conductivité, alors la loi linéaire de mélange (LMR pour *linear mixing rule*) s'exprime [3] :

$$\sigma_{\text{H-He}}(P, T, \omega) = \frac{\nu_{\text{H-He}}(P, T)}{\nu_{\text{H}}(P, T)} \sigma_{\text{H}}(P, T, \omega) + \frac{\nu_{\text{H-He}}(P, T)}{\nu_{\text{He}}(P, T)} \sigma_{\text{He}}(P, T, \omega). \quad (4.14)$$

Or, il apparaît très clairement sur la FIGURE 4.9 que la loi linéaire de mélange ne permet pas de reproduire la conductivité effectivement observée dans le mélange. En effet, si le mélange laisse bien apparaître le pic à 0,9 Ha caractéristique de l'hélium dans ces conditions, celui-ci étant néanmoins bien plus faible que ce qui est prédit, en revanche, dans la limite ω tendant vers 0 Ha, le comportement conducteur de l'hydrogène pur ne se retrouve pas du tout dans la conductivité du mélange. On a donc bien ici la confirmation qu'une loi linéaire de mélange ne peut prédire le comportement du mélange hydrogène-hélium. Nous pouvons, par ailleurs, affirmer que la pression n'est pas le paramètre pertinent pour relier le cas pur hydrogène à celui du mélange.

Les études menées par plusieurs équipes en parallèle [8, 9, 35] ont montré que la métallisation de l'hydrogène et son ionisation sont directement reliées à la dissociation du dihydrogène. Or cette dernière se comprend très bien par l'effet de compression et donc de rapprochement des noyaux, ceci, modulé par les effets thermiques. Cela suggère que c'est principalement un effet de volume disponible qui détermine la dissociation. Par conséquent, dans le cas du mélange, l'hélium pourrait n'avoir qu'un rôle stérique, en occupant une partie de l'espace total. Pour tester cette hypothèse, nous avons retracé les conductivités électriques du mélange en fonction de la densité, sur lesquelles nous avons superposé les conductivités de l'hydrogène pur en utilisant en abscisse une densité effective d'un système fictif déterminé à partir de la densité dans l'hydrogène pur à laquelle nous adjoignons la contribution de l'hélium que l'on suppose

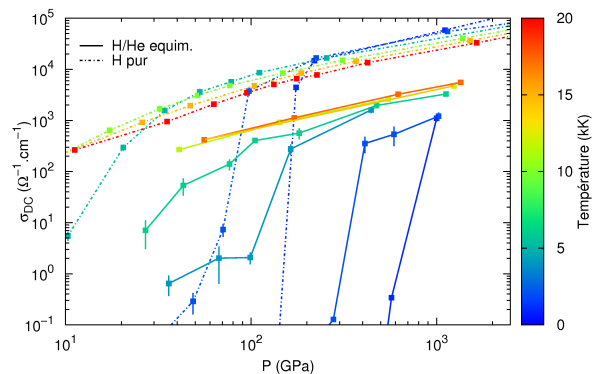


FIGURE 4.8 – Isothermes de conductivité électrique DC en fonction de la pression. Les courbes en trait plein correspondent au mélange équimolaire H-He. Celles en pointillés sont les résultats de Holst *et al.* [1] pour l'hydrogène pur. Nous avons effectué la correspondance densité-pression de leurs résultats en utilisant l'équation d'état de Caillabet *et al.* [12].

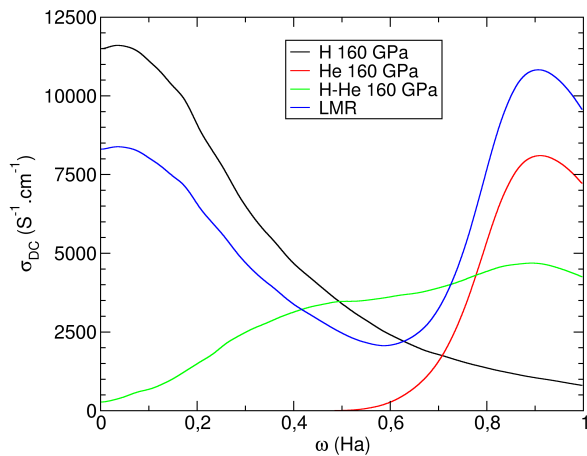


FIGURE 4.9 – Conductivité électrique dynamique en fonction de l'énergie d'excitation à 160 GPa-4000 K pour l'hydrogène et l'hélium purs, le mélange et la prédiction par une loi linéaire de mélange (équation (4.14)).

$a = 1,05 \text{ \AA}$ sont présentés sur la FIGURE 4.10. On remarque que sur cette figure les sauts de conductivité sont localisés à la même abscisse pour deux isothermes identiques (2000 K par exemple). Et pour les isothermes différents, les courbes s'intercalent remarquablement. Et ceci est obtenu en n'ajustant qu'un

occuper un espace a^3 indépendant de la densité totale et de la température. Ainsi, la densité effective prend la forme :

$$\rho_{\text{eff}} = \frac{x_H m_H + x_{\text{He}} m_{\text{He}}}{x_H \frac{m_H}{\rho_H} + x_{\text{He}} a^3}, \quad (4.15)$$

où ρ_H est la densité massique de l'hydrogène dans sa phase pure – c'est ce qui nous sert de variable –, m_α est la masse d'une particule de l'espèce α et x_α est la fraction molaire en espèce α dans le mélange : dans le cas du mélange équimolaire, bien sûr, $x_H = x_{\text{He}} = 0,5$. Nous avons donc fait varier le paramètre a et les résultats obtenus pour

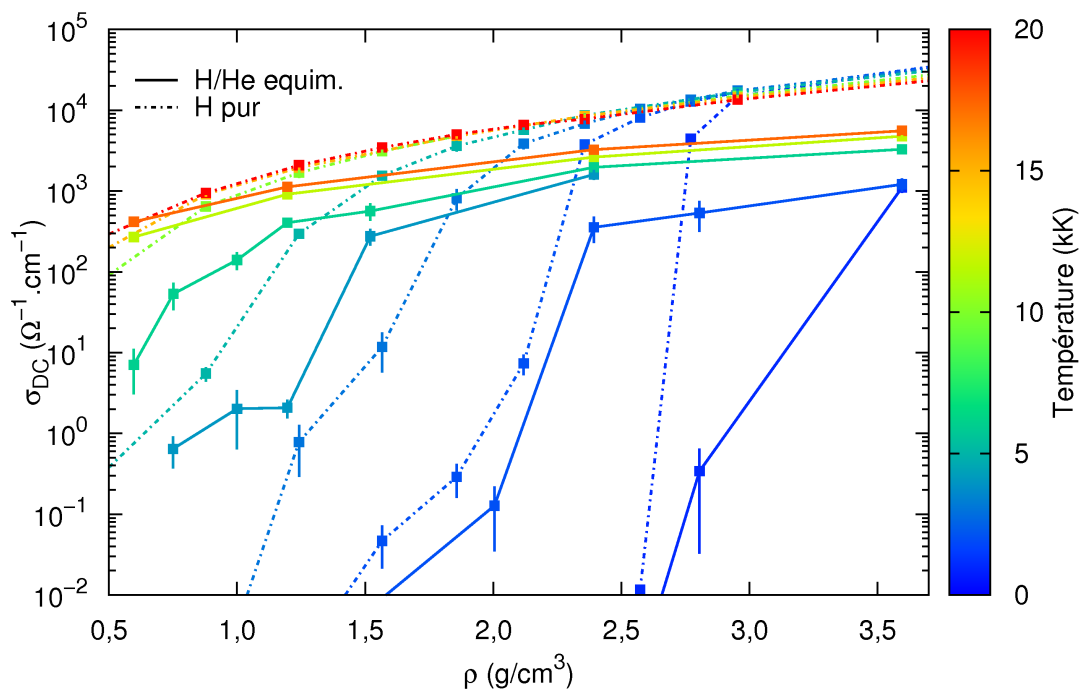


FIGURE 4.10 – Isothermes de conductivités électriques en courant continu. La conductivité du mélange a été tracée en trait plein en fonction de la densité du mélange. En trait pointillé, la conductivité de l'hydrogène pur [1] a été tracée en fonction de la densité effective d'un mélange équimolaire fictif (équation (4.15)) et avec un paramètre $a = 1,05 \text{ \AA}$. Nous soulignons le fait que les isothermes ne sont pas les mêmes entre les deux jeux de courbes.

seul paramètre : la taille caractéristique d'un atome d'hélium. Il apparaît donc que, dans le régime thermodynamique exploré, la densité effective est le paramètre clé pour relier la transition isolant/conducteur de l'hydrogène pur à celle dans le mélange H-He et l'hélium ne joue qu'un rôle stérique vis-à-vis de cette transition. Cependant, il reste une différence en valeur absolue de la conductivité entre les deux systèmes. Dans l'hydrogène pur, la conductivité est notablement plus haute que dans le mélange. Mais ceci est néanmoins compréhensible car l'hélium possède un cortège électronique localisé qui intervient dans la structure électronique globale et modifie nécessairement les transitions permises entre bandes et donc la conductivité. Ainsi, le caractère isolant de l'hélium va effectivement moduler la conductivité dans le mélange.

Quant à la valeur numérique du paramètre a , nous n'en avons pas d'interprétation particulière pour le moment. Nous notons, néanmoins, qu'elle correspond à la taille caractéristique du volume exclu sur la RDF H-He (voir paragraphe 3.3.2). Elle est également compatible avec les mesures de rayon de van der Waals de l'hélium (environ 140 pm [36]) ainsi qu'avec la taille caractéristique des orbitales $1s^2$ de l'hélium.

4.4.2 Retour sur la dissociation

Pour valider notre hypothèse d'un rôle purement stérique de l'hélium sur la transition isolant-conducteur dans le mélange H-He, il faut également vérifier que ceci est compatible avec la dissociation. En effet, comme souligné précédemment, la transition de dissociation est reliée à celle de métallisation dans l'hydrogène pur. Nous avons donc tracé la fraction de dissociation de l'hydrogène pur obtenue à partir de l'EoS de Caillabet *et al.* [12] en fonction de la densité effective (4.15) et à laquelle nous avons superposé nos résultats (paragraphe 3.4.2). Les courbes sont représentées sur la FIGURE 4.11. Même s'il faut prendre cette figure avec un peu de recul étant donné les incertitudes élevées sur nos estimations de la fraction de dissociation, on remarque que globalement il existe une bonne adéquation entre les prédictions à partir de l'hydrogène pur et les résultats obtenus dans le mélange. Les écarts les plus notables sont pour l'isotherme à 1000 K mais peuvent être attribués à la cristallisation de l'hélium ce qui modifie fortement le comportement du système. Il apparaît donc que notre hypothèse d'un rôle stérique de l'hélium permette d'expliquer à la fois la dissociation de l'hydrogène et la transition isolant/conducteur du mélange équimolaire H/He à partir du cas de l'hydrogène pur. Ceci est un élément important dans la compréhension du comportement du mélange au niveau microscopique.

4.5 Conclusion

Ainsi, nous avons vu que la structure électronique fournie par la méthode de Kohn-Sham permettait de déterminer de nombreuses propriétés telles que les conductivités électriques et thermiques mais aussi

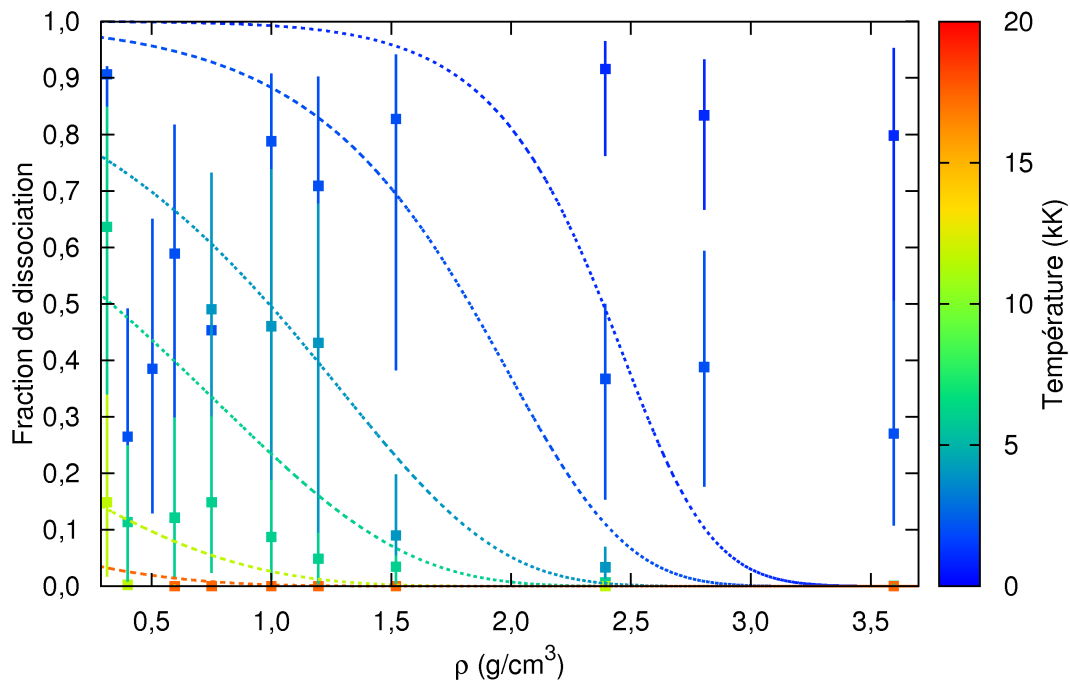


FIGURE 4.11 – Isothermes de la fraction de dissociation de l'hydrogène. Les carrés correspondent aux estimations dans le mélange hydrogène-hélium avec les mêmes barres d'incertitudes que sur la FIGURE 3.7. Les courbes tiretées sont les résultats issus de l'EOS de Caillabet *et al.* [12] pour l'hydrogène pur, tracés en fonction de la densité effective d'un mélange équimolaire fictif (équation (4.15)) et avec un paramètre $a = 1,05 \text{ \AA}$.

les propriétés optiques de réflectivité et d'absorption. Leur étude dans le cas du mélange équimolaire H-He met en lumière l'existence d'une transition isolant/conducteur sous l'effet conjugué de la température et de la densité. Cette transition est tout à fait similaire à celle déjà observée dans l'hydrogène pur. Nous avons par ailleurs démontré que l'on pouvait aisément prédire cette transition dans le mélange, non pas en invoquant une loi linéaire de mélange [3] mais en supposant un simple rôle d'occupation stérique par l'hélium et en regardant les propriétés de conductivité dans l'hydrogène pur en fonction d'une densité effective associée à un mélange équimolaire H-He fictif où chaque atome d'hélium occupe un volume indépendant de la densité et de la température. Ce dernier a été estimé à $(1,05 \text{ \AA})^3$. On trouve alors que la transition a lieu pour des conditions densité/température similaires dans le mélange fictif et dans le mélange réel. Pour corroborer cette observation, nous avons appliqué la même procédure à la fraction de dissociation de l'hydrogène ce qui a permis d'obtenir la même relation pour la transition de dissociation. Ainsi, le lien qui avait été identifié entre dissociation et métallisation dans l'hydrogène pur [8, 9, 35] apparaît donc compatible avec nos observations.

On peut donc proposer le mécanisme suivant pour la dissociation et la transition isolant/conducteur. Lorsque le système est comprimé, une partie de l'espace est occupée par l'hélium, et le dihydrogène se comprime. Ceci a pour effet de le dissocier car les orbitales moléculaires ne peuvent plus rester liées au-

tour des deux noyaux (à l'instar de ce qu'il se passe lors de l'ionisation par compression, mais au niveau moléculaire). L'hydrogène devient complètement ionisé et les électrons associés se délocalisent entraînant une élévation de la conductivité électrique. Toutefois, la présence de l'hélium et de ses électrons liés module la délocalisation des électrons issus de l'hydrogène. On n'a donc pas une conduction aussi élevée que dans l'hydrogène pur⁷. Par ailleurs, l'hélium contribue (fortement), lui aussi, à la pression du mélange qui est plus élevée que celle de l'hydrogène pur dans des conditions de densité correspondantes. C'est pour cela que nous observons une déviation des transitions de dissociation et isolant/conducteur vers les pressions élevées entre le cas pur et celui du mélange équimolaire.

Enfin, la comparaison des valeurs de conductivité thermique obtenues dans nos simulations avec celles calculées à partir du modèle de Potekhin *et al.* [30] a montré que l'hypothèse d'un plasma complètement ionisé ne permettait pas de reproduire la réalité dans les conditions explorées dans nos simulations. Ceci pourrait avoir des conséquences importantes dans certains modèles de planètes ou de naines blanches dans lesquels cette hypothèse est faite.

7. On pourrait aussi invoquer la *dilution* des électrons qui se trouvent délocaliser dans un plus grand volume que dans le système pur ce qui a pour effet de diminuer la conductivité. Cependant, l'évaluation des ordres de grandeur a montré que cet effet existe bien mais qu'il est faible comparé à la différence effectivement observée entre les deux systèmes. En effet, en première approximation la conductivité est proportionnelle à la densité électronique libre (modèle de Drude). Or, même pour les cas à haute densité, le facteur de dilution n'est au plus que de 2, alors que l'écart en conductivité entre les cas pur et mélangé est au minimum d'un facteur 10.

Bibliographie

- [1] B. Holst, M. French, and R. Redmer. Electronic transport coefficients from *ab initio* simulations and application to dense liquid hydrogen. *Phys. Rev. B*, 83 :235120, Jun 2011.
- [2] P. M. Kowalski, S. Mazevet, D. Saumon, and M. Challacombe. Equation of state and optical properties of warm dense helium. *Phys. Rev. B*, 76 :075112, Aug 2007.
- [3] S. Hamel, M. A. Morales, and E. Schwegler. Signature of helium segregation in hydrogen-helium mixtures. *Phys. Rev. B*, 84 :165110, Oct 2011.
- [4] D. A. Young, A. K. McMahan, and M. Ross. Equation of state and melting curve of helium to very high pressure. *Phys. Rev. B*, 24 :5119, Nov 1981.
- [5] C. Winisdoerffer and G. Chabrier. Free-energy model for fluid helium at high density. *Phys. Rev. E*, 71 :026402, Feb 2005.
- [6] P. M. Celliers, P. Loubeyre, J. H. Eggert, S. Brygøo, R. S. McWilliams, D. G. Hicks, T. R. Boehly, R. Jeanloz, and G. W. Collins. Insulator-to-conducting transition in dense fluid helium. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :184503, May 2010.
- [7] F. Soubiran, S. Mazevet, C. Winisdoerffer, and G. Chabrier. Helium gap in the warm dense matter regime and experimental reflectivity measurements. *Phys. Rev. B*, sub.
- [8] L. A. Collins, S. R. Bickham, J. D. Kress, S. Mazevet, T. J. Lenosky, N. J. Troullier, and W. Windl. Dynamical and optical properties of warm dense hydrogen. *Phys. Rev. B*, 63 :184110, Apr 2001.
- [9] I. Tamblyn and S. A. Bonev. Structure and phase boundaries of compressed liquid hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :065702, Feb 2010.
- [10] M. A. Morales, C. Pierleoni, E. Schwegler, and D. M. Ceperley. Evidence of a first-order liquid-liquid transition in high-pressure hydrogen from *ab initio* calculations. *PNAS*, 107(29) :12799, 2010.
- [11] M. A. Morales, C. Pierleoni, and D. M. Ceperley. Equation of state of metallic hydrogen from coupled electron-ion Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. E*, 81 :021202, Feb 2010.
- [12] L. Caillabet, S. Mazevet, and P. Loubeyre. Multiphase equation of state of hydrogen from *ab initio* calculations in the range 0.2 to 5 g/cc up to 10 eV. *Phys. Rev. B*, 83 :094101, Mar 2011.

- [13] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Physique des solides*. EDP Sciences, 2002.
- [14] W. A. Harrison. *Solid State Theory*. Mc Graw-Hill, 1970.
- [15] J. Callaway. *Quantum Theory of the Solid State*. Academic Press New York, 1974.
- [16] G. D. Mahan. *Many Particle Physics*. Plenum Press New York, 1981.
- [17] R. Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. *J. Phys. Soc. Japan*, 12 :570, 1957.
- [18] D. A. Greenwood. The boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals. *Proc. Phys. Soc. (London)*, 71 :585, 1958.
- [19] R. Kubo. The fluctuation-dissipation theorem. *Rep. Prog. Phys.*, 29 :255, 1966.
- [20] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 1999.
- [21] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible precesses. I. *Phys. Rev.*, 37(4) :405, 1931.
- [22] G. V. Chester and A. Thellung. The law of wiedemann and franz. *Proc. Phys. Soc.*, 77(5) :1005, 1961.
- [23] V. Recoules and J.-P. Crocombette. *Ab initio* determination of electrical and thermal conductivity of liquid aluminum. *Phys. Rev. B*, 72 :104202, Sep 2005.
- [24] V. Recoules, F. Lambert, A. Decoster, B. Canaud, and J. Cl  rouin. *Ab Initio* determination of thermal conductivity of dense hydrogen plasmas. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :075002, Feb 2009.
- [25] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12) :5188, Jun 1976.
- [26] J. Cl  rouin, P. Renaudin, Y. Laudernet, P. Noiret, and M. P. Desjarlais. Electrical conductivity and equation-of-state study of warm dense copper : Measurements and quantum molecular dynamics calculations. *Phys. Rev. B*, 71 :064203, Feb 2005.
- [27] <http://www.abinit.org>.
- [28] S. Mazevet, M. Torrent, V. Recoules, and F. Jollet. Calculations of the transport properties within the PAW formalism. *HEDP*, 6(1) :84, 2010.
- [29] D. Pelat. Bruits et signaux. Cours de l  cole doctorale d  le de France, 1998.
- [30] A. Y. Potekhin, D. A. Baiko, P. Haensel, and D. G. Yakovlev. Transport properties of degenerate electrons in neutron star envelopes and white dwarf cores. *A&A*, 346 :345, June 1999.
- [31] J. Leconte and G. Chabrier. A new vision of giant planet interiors : Impact of double diffusive convection. *A&A*, 540 :A20, April 2012.
- [32] G. Wiedemann and R. Franz.   ber die W  rme Leistungsf  higkeit der Metalle. *Ann. Phys. Chem.*, 165(8) :497, 1853.

-
- [33] Joint Committee for Guides in Metrology. Évaluation des données de mesure – guide pour l’expression de l’incertitude de mesure, 2008.
- [34] L. Spitzer and R. Härm. Transport phenomena in a completely ionized gas. *Phys. Rev.*, 89 :977, Mar 1953.
- [35] W. Lorenzen, B. Holst, and R. Redmer. First-order liquid-liquid phase transition in dense hydrogen. *Phys. Rev. B*, 82 :195107, Nov 2010.
- [36] A. Bondi. van der Waals volumes and radii. *J. Chem. Phys.*, 68(3) :441, 1964.

Démixtion : de son existence et de sa détection expérimentale

Sommaire

| | | |
|-----|---|-----|
| 5.1 | Introduction | 102 |
| 5.2 | Existence de la démixtion | 102 |
| 5.3 | Évolution des propriétés de transport à la démixtion | 106 |
| 5.4 | Détection de la démixtion dans les expériences de chocs | 107 |
| 5.5 | Conclusion | 110 |

Dans ce chapitre nous abordons la problématique de la démixtion du mélange hydrogène-hélium. Nous montrons qu'il est possible d'observer directement la transition au cours des simulations de dynamique moléculaire et nous proposons une méthode de diagnostic pour les expériences de chocs par laser.

5.1 Introduction

L'un des enjeux majeurs dans l'étude du mélange hydrogène-hélium est de montrer l'existence ou non d'une transition de phase de type démixtion ainsi que l'a prédit R. Smoluchowski [1, 2]. C'est cette démixtion qui serait à l'origine de la surluminosité observée de Saturne [3]. Cependant, les modélisations existantes du mélange hydrogène-hélium, au début des années 2000, ne permettaient pas de rendre compte pleinement des observations de ces deux planètes géantes. C'est ce qui a motivé Morales *et al.* [4] et Lorenzen *et al.* [5] à effectuer des calculs *ab initio* pour déterminer un diagramme de phase, à partir d'intégrations thermodynamiques pour les premiers, et d'une analyse de l'enthalpie libre du mélange en utilisant l'approximation (non vérifiée) d'une entropie de mélange idéale, pour les seconds.

Cependant, ces calculs doivent être confirmés par des expériences haute pression de type chocs mais il est difficile de déterminer si une démixtion a lieu dans ces expériences. En effet, si l'étude de la démixtion est possible dans des expériences statiques de type enclume-diamant [6], elle devient extrêmement difficile dans les expériences dynamiques ultra-rapides que sont les chocs laser. Il est nécessaire de s'assurer que la cinétique de la transition permet une observation expérimentale ainsi que de trouver des observables pour déterminer si la démixtion a bien effectivement lieu.

C'est ce que nous avons cherché à faire dans le cas du mélange équimolaire H-He. Les observables que nous avons étudiées jusqu'à présent n'ont pas permis de mettre en évidence cette démixtion, que ce soit au niveau thermodynamique ou structurel. Cependant, nous allons montrer qu'une visualisation directe des simulations de dynamique moléculaire permet d'observer la démixtion et qu'une observable de choix, dans le cas du mélange hydrogène-hélium, est la réflectivité. Nous montrerons ensuite quelles sont les conditions expérimentales pour réussir à observer la démixtion dans le mélange équimolaire H-He.

5.2 Existence de la démixtion

5.2.1 Observation *in situ* de la démixtion

Les simulations de dynamique moléculaire, associées aux outils récents de visualisation 3-D, permettent une exploration visuelle des simulations. Il est notamment possible de tracer les trajectoires des différentes particules dans la boîte de simulation. Lorsque l'on regarde les simulations du mélange équimolaire hydrogène-hélium à haute température (voir FIGURE 5.1), on observe un état homogène où toutes les trajectoires s'interpénètrent. En revanche, dans les simulations à plus basse température mais à haute densité,

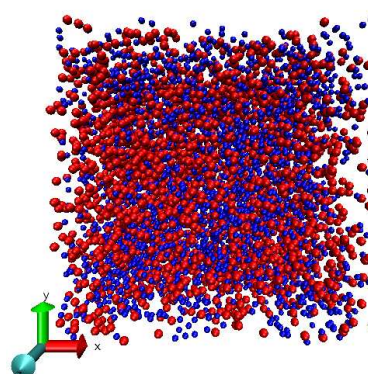


FIGURE 5.1 – Trajectoires des noyaux d'hydrogène (bleu) et d'hélium (rouge) pour une simulation à $3,60 \text{ g/cm}^3$ - 17405 K sur 600 pas de temps échantillonnés tous les 5 pas de temps.

le résultat est tout autre. En effet, comme le montre la FIGURE 5.2, on peut observer que les trajectoires, correspondant initialement à un état homogène, tendent à se confiner dans deux régions distinctes : une où sont essentiellement présentes des trajectoires de noyaux hydrogène et une autre où l'on trouve principalement de l'hélium. Il apparaît donc une séparation des espèces en deux domaines distincts qui indique qu'une démixtion a effectivement lieu, et ce même dans les simulations de dynamique moléculaire pour lesquelles les effets de taille finie auraient pu empêcher une telle séparation de phase. Par ailleurs, nous avons pu confirmer qu'il ne s'agissait pas d'un artefact car les simulations effectuées avec des conditions initiales différentes ainsi qu'avec un nombre plus grand de particules (jusqu'à 512) ont donné des résultats tout à fait similaires.

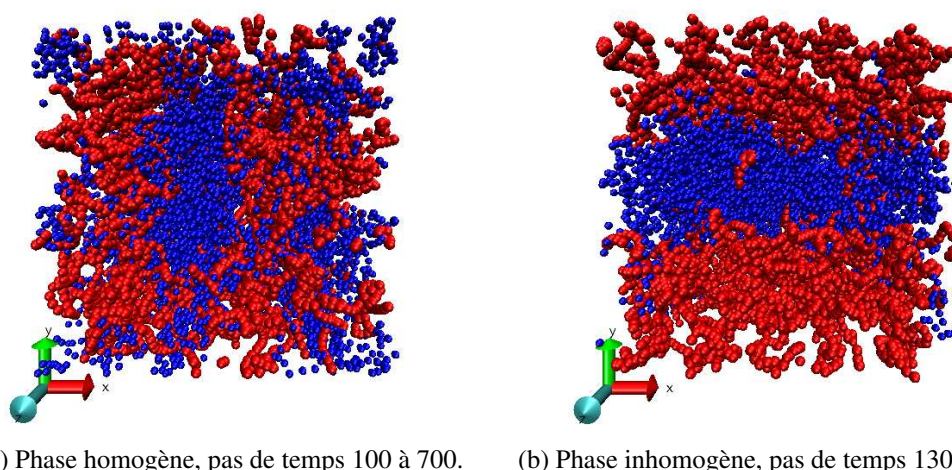
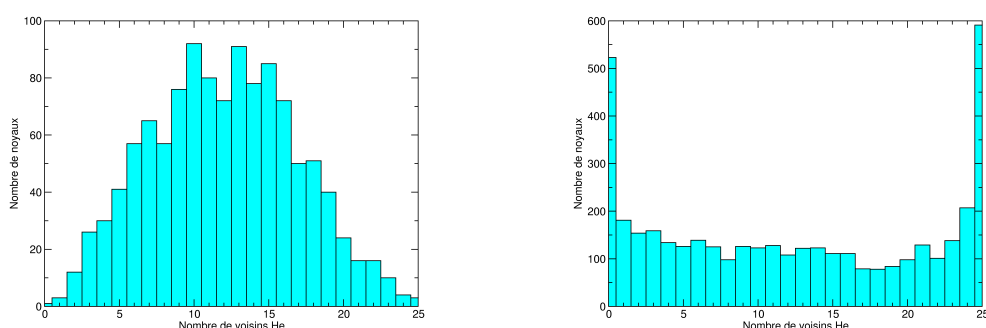


FIGURE 5.2 – Trajectoires des noyaux d'hydrogène (bleu) et d'hélium (rouge) pour une simulation à 2.39 g/cm^3 - 4000 K sur 600 pas de temps échantillonnées tous les 5 pas de temps. On observe clairement sur la figure de droite une séparation nette alors que sur la figure de gauche, les trajectoires d'hydrogène et d'hélium s'intercroisent.

Une étude approfondie de chacune de ces phases n'est pas forcément très pertinente car il s'agit ici uniquement de trajectoires et il faudrait pouvoir étudier les positions à chaque pas de temps pour tirer des informations réellement quantitatives sur chaque phase. Mais, avec le faible nombre de noyaux utilisé, il devient très difficile d'extraire une statistique sur les différentes phases. Nous avons cherché à exploiter ces trajectoires pour estimer la composition relative des deux phases en équilibre. Pour ceci, nous avons considéré chaque position d'une trajectoire comme des noyaux différents (et non le passé ou le futur d'un même noyau) et ce, pour toutes les trajectoires. Nous avons alors regardé pour chaque noyau le type de ses 25 plus proches voisins ce qui a permis de déterminer pour chaque noyau le nombre de ses plus proches voisins hydrogène et hélium. Pour éviter de (trop) biaiser le calcul, nous avons échantillonné les trajectoires en tenant compte de la vitesse moyenne (thermique) de déplacement des noyaux et ce, afin de ne pas compter comme voisins d'un noyau ses positions antérieures et futures. Sur la FIGURE 5.3, nous présentons les histogrammes obtenus à partir de cette statistique. On observe une différence très

nette entre les phases que l'on a identifiées comme homogènes et celles démixées. En effet, le cas homogène de la SOUS-FIGURE 5.3a présente une répartition approximativement gaussienne indiquant une répartition globalement aléatoire des voisins. En revanche, sur la SOUS-FIGURE 5.3b, la répartition est totalement différente et l'on a deux pics extrêmes indiquant en effet une répartition inhomogène des deux espèces. Par ailleurs, dans les phases démixées, en analysant séparément les zones riches en hélium (définies comme les zones où un noyau quelconque est majoritairement entouré d'hélium) et les zones pauvres, on peut estimer la composition de chaque phase. Et un comptage des voisins donne une concentration en espèce majoritaire de l'ordre de 80 % dans chaque phase (il s'agit là d'une limite inférieure). Ce qui tendrait à indiquer que la démixtion est particulièrement efficace.



(a) Simulation en phase homogène ($2,39 \text{ g/cm}^3$ - 17405 K). (b) Simulation en phase inhomogène ($1,50 \text{ g/cm}^3$ - 4000 K).

FIGURE 5.3 – Histogrammes du nombre de noyaux au cours d'une trajectoire persistante en fonction de leur nombre de voisins hélium parmi leurs 25 premiers voisins. L'échantillonnage de la trajectoire tient compte de la vitesse thermique.

Enfin, l'observation de la démixtion au sein même des simulations appelle à s'interroger sur la validité d'une analyse faite sur des grandeurs thermodynamiques issues d'une simulation, grandeurs estimées sous l'hypothèse d'homogénéité du système. Or, la démarche utilisée par Lorenzen *et al.* [5] présuppose que pour chaque concentration simulée, l'énergie calculée est celle d'une phase homogène. Or, si la phase se démixe au cours de la simulation, alors l'énergie calculée n'est plus celle d'une phase homogène. L'écart est certainement faible, sans doute inférieur aux barres d'incertitudes mais comme on regarde des variations faibles d'énergie, cette différence pourrait remettre en cause les limites du diagramme calculées par ce type de méthode.

5.2.2 Diagramme de phase

En observant chaque simulation attentivement, nous avons déterminé un diagramme de phase, visible en FIGURE 5.4. La démixtion apparaît donc localisée aux régions de haute pression et pour des températures inférieures à 12000 K . Nous avons noté par ailleurs quelques simulations pour lesquelles une forte incertitude demeure sur l'état d'équilibre réel car nous avons observé une démixtion éphémère

retournant ensuite vers un état homogène, ce qui ne permet pas d'être catégorique sur les limites exactes du diagramme. Il est intéressant de noter que le diagramme tel que nous l'estimons est à peu près compatible avec les prédictions de Lorenzen *et al.* [5] pour le mélange équimolaire. En effet, la ligne de démixtion qu'ils ont obtenue est proche des résultats que nous obtenons. Enfin, pour comparaison, nous avons ajouté sur le diagramme la ligne de dissociation de l'hydrogène dans le mélange H-He telle que nous l'avons calculée au paragraphe 3.4.2. Nous rappelons ici que la dissociation est aussi reliée à la transition isolant-conducteur et une des hypothèses pour expliquer la démixtion est que l'hélium neutre et isolant est rendu immiscible dans l'hydrogène lorsque celui-ci devient conducteur. Notre diagramme semble corroborer cette hypothèse. Nous notons toutefois que les simulations aux alentours de 100 GPa - 2000 K sont en dessous de la ligne de dissociation. Cependant, la dissociation a déjà commencée dans ce régime, même si elle est inférieure à 50 % (voire FIGURE 3.7), ce qui ne permet pas d'exclure le mécanisme. Par ailleurs, les simulations à 1000 K sont perturbées par la cristallisation de l'hélium et les phénomènes d'ionisation ne sont donc plus les seuls à devoir être pris en compte.

Quoiqu'il en soit, nous ne prétendons pas que ce diagramme soit d'une fiabilité absolue. En effet, notre méthode visuelle est bien trop imprécise et qualitative pour que ce diagramme soit considéré comme représentatif de la réalité. Cependant, il est intéressant d'observer que l'on retrouve des résultats compatibles avec les travaux antérieurs ainsi que d'observer que la démixtion peut effectivement avoir lieu dans ces simulations de dynamique moléculaire, même avec un nombre de noyaux restreints.

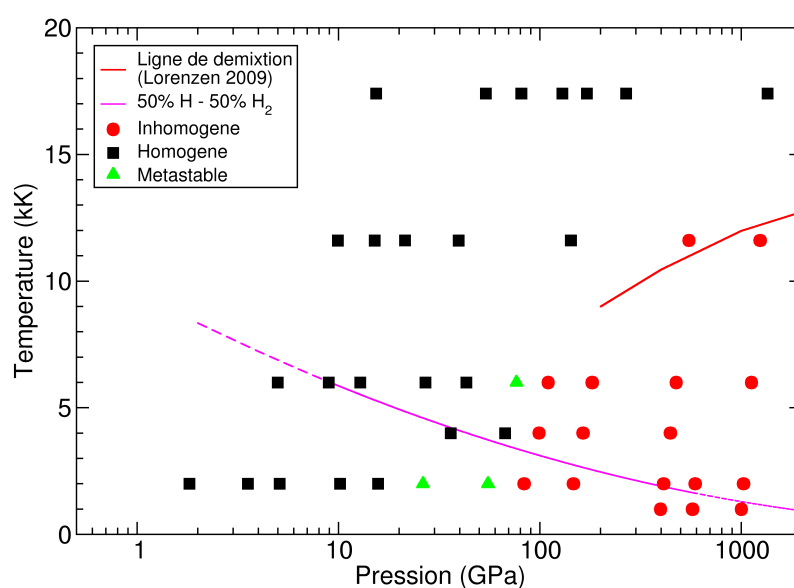


FIGURE 5.4 – Diagramme de démixtion du mélange équimolaire hydrogène-hélium. La ligne de démixtion en rouge est celle prédite par Lorenzen *et al.* [5] pour le mélange équimolaire.

5.3 Évolution des propriétés de transport à la démixtion

La FIGURE 5.2 indique qu'il y a une certaine latence avant que la démixtion n'ait lieu dans la simulation¹. Nous avons mis à profit ce délai pour regarder l'évolution temporelle des propriétés de transport et surtout de la réflectivité au cours de la simulation. Sur la FIGURE 5.5, nous présentons le cas d'une simulation homogène pour laquelle on ne voit pas d'évolution notable de la réflectivité ou de la conductivité si ce n'est une fluctuation temporelle (fluctuations d'équilibre) de l'ordre de 5 % sur les réflectivités aux longueurs d'onde 532 nm et 1064 nm. En revanche, dans les simulations où a lieu la démixtion (voir FIGURE 5.6), le comportement est tout

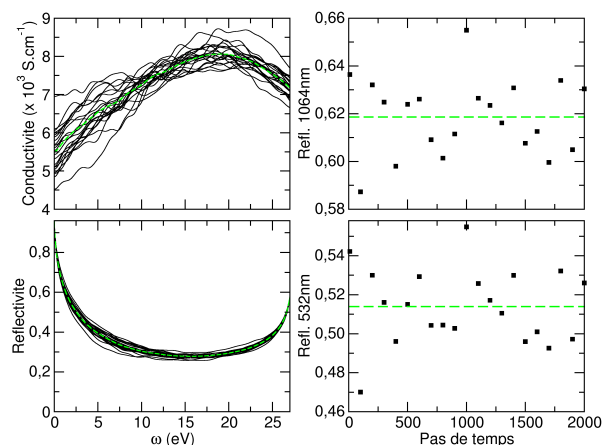


FIGURE 5.5 – Conductivité et réflectivité en fonction de l'excitation à différents instants pour une simulation à $3,60 \text{ g/cm}^3$ - 17405 K. Les cadrans de droite indiquent l'évolution en fonction du temps de la réflectivité à 532 nm et 1064 nm. Les courbes vertes indiquent la moyenne temporelle.

autre. En effet, on observe alors que la conductivité comme la réflectivité ne présente pas le même profil en début et en fin de simulation. Si l'on s'intéresse à l'évolution temporelle de la réflectivité à 532 nm et 1064 nm, on observe qu'elle présente un premier plateau puis un saut soudain, suivi d'un deuxième plateau. Or, ce saut a lieu au moment où la démixtion se produit dans les simulations, il est donc corrélé à celle-ci. Il apparaît donc que le réarrangement des noyaux à la démixtion entraîne une modification de la répartition électronique et donc de réflectivité. Ceci est à mettre en relation avec nos commentaires sur l'effet de l'hélium sur l'ionisation/dissociation de l'hydrogène. En effet, nous avons indiqué au paragraphe 4.4 que l'hélium ne jouait qu'un rôle d'occupation stérique pour cette transition mais que les valeurs de conductivité étaient diminuées par la présence de l'hélium. On comprend donc aisément que s'il y a séparation, les électrons délocalisés issus de l'hydrogène seront donc moins perturbés par l'hélium et donc que la réflectivité s'en verra augmenter. Et c'est exactement ce que nous observons dans les simulations présentant une démixtion. En moyennant sur chaque plateau, on peut quantifier le saut en réflectivité. Pour les deux simulations que nous avons pu exploiter, les résultats sont présentés dans la TABLE 5.1. Nous n'avons malheureusement pas pu explorer systématiquement chaque simulation car dans nombre d'entre elles, la phase homogène était trop fugace pour pouvoir déterminer des propriétés de réflectivité pertinentes. Par ailleurs, le choix des longueurs d'onde n'est pas anodin car il s'agit des deux longueurs d'onde couramment utilisées comme sonde dans les expériences de chocs pour déterminer les propriétés de la matière au moment du choc. Or, les valeurs que nous avons obtenues

1. Rappelons ici que le système est initialement placé dans un état homogène.

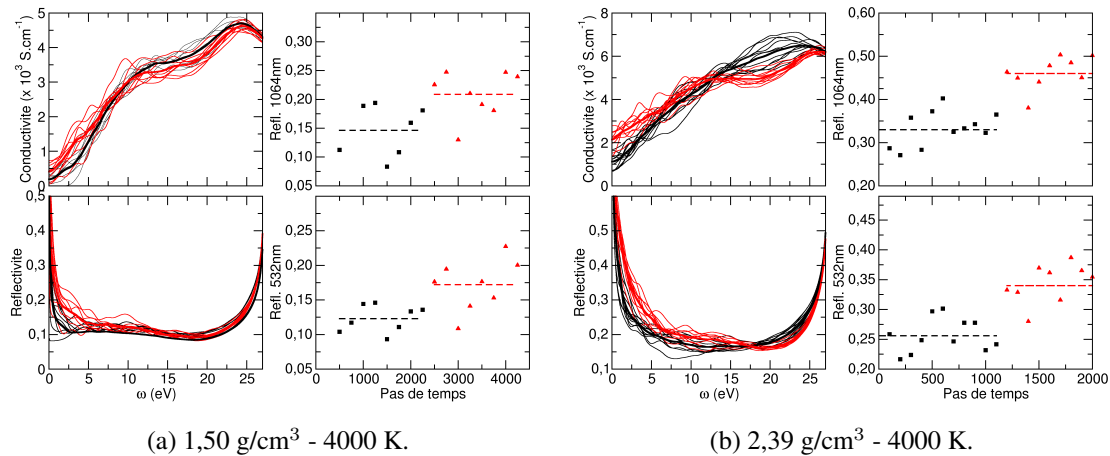


FIGURE 5.6 – Conductivité et réflectivité en fonction de l'excitation à différents instants pour deux simulations différentes. Les cadrans de droite indiquent l'évolution en fonction du temps de la réflectivité à 532 nm et 1064 nm. Dans chaque cadran, la couleur noire indique qu'il s'agit de la phase homogène, la rouge, de la phase inhomogène. Les courbes en trait épais indiquent les moyennes temporelles sur chaque plateau.

pour ces longueurs d'onde indiquent que le saut en réflectivité est de l'ordre de 15 % au moins, alors que les incertitudes sur ce genre de mesures sont souvent de l'ordre de (ou inférieures à) 10 %. Il apparaît donc que les expérimentateurs devraient être capables, dans l'absolu, de distinguer entre une phase démixée ou non en regardant les valeurs de réflectivité. Il s'agit incontestablement d'un pas important car jusqu'à présent, les expérimentateurs n'avaient aucun moyen de déceler la démixtion au cours de leurs expériences de chocs.

| Phase | 1,50 g/cm ³ - 4000 K | | 2,39 g/cm ³ - 4000 K | |
|----------|---------------------------------|-------------|---------------------------------|-------------|
| | 532 nm | 1064 nm | 532 nm | 1064 nm |
| Homogène | 0,123±0,012 | 0,146±0,028 | 0,257±0,016 | 0,333±0,024 |
| Démixée | 0,172±0,024 | 0,209±0,026 | 0,344±0,020 | 0,461±0,024 |

TABLE 5.1 – Réflectivités à 532 nm et 1064 nm dans les phases homogène et démixée pour les simulations à 1,50 g/cm³ - 4000 K et 2,39 g/cm³ - 4000 K du mélange équimolaire hydrogène-hélium.

5.4 Détection de la démixtion dans les expériences de chocs

Ainsi, l'analyse de nos simulations montre qu'il est possible, expérimentalement, de déterminer si une phase est démixée ou non à partir de l'étude de la réflectivité. Cependant, il convient de se poser les deux questions suivantes : quel doit être le protocole expérimental pour atteindre le régime de pression-température dans lequel le mélange démixe ? Peut-on effectivement observer la démixtion eu égard à la dynamique très rapide d'un choc ?

5.4.1 Quelle stratégie expérimentale ?

En ce qui concerne le protocole expérimental, atteindre la gamme de pression-température dans laquelle nous situons la démixtion du mélange équimolaire H-He est un véritable défi car il s'agit à la fois de très hautes pressions, mais en même temps de relativement basses températures. Nous avons effectué quelques prédictions de Hugoniot en utilisant l'équation d'état de G. Kerley [7] avec différentes précompressions initiales du système, comme le montre la FIGURE 5.7. Sur cette gamme de pression-température, l'erreur que nous faisons en utilisant cette équation d'état plutôt qu'une détermination *ab initio* est assez faible, c'est pourquoi nous avons choisi de l'utiliser. Or, on voit très clairement que pour atteindre la région thermodynamique qui nous intéresse pour la démixtion, il est nécessaire d'utiliser une précompression importante de l'ordre de $0,7 \text{ g/cm}^3$.

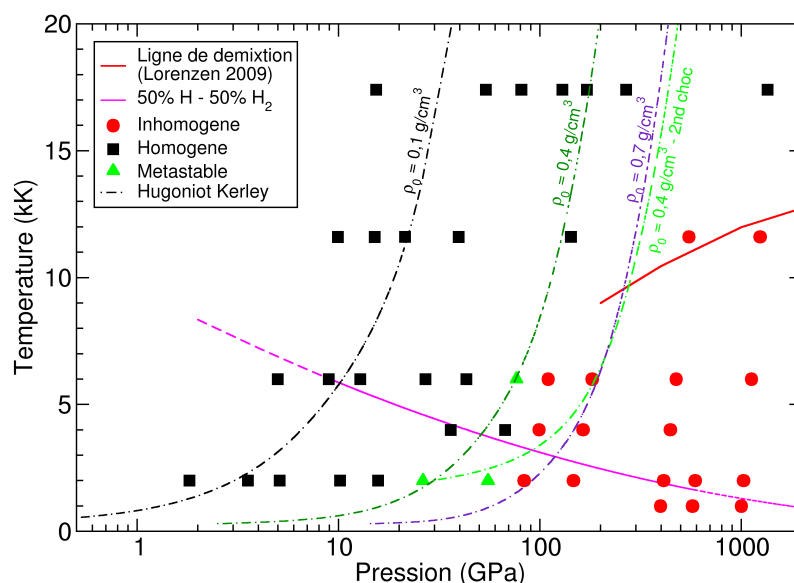


FIGURE 5.7 – Diagramme de démixtion du mélange équimolaire H-He. Les courbes Hugoniot calculées à partir de l'EOS de G. Kerley [7] sont également tracées pour différentes conditions initiales de densité ρ_0 ainsi que la prédiction d'un second choc initié à 30 GPa-2000 K à partir d'un premier tir avec une précompression de $0,4 \text{ g/cm}^3$.

À l'heure actuelle, les cellules de chocs laser ayant été les plus précomprimées n'ont pu l'être que jusqu'à $0,4 \text{ g/cm}^3$ ce qui n'est pas suffisant pour atteindre la démixtion. Cette limite est purement technologique. En effet, si l'on précomprime davantage la matière, la fenêtre en diamant de l'enclume de précompression (voir la FIGURE 2.6) se casse sous l'effet des contraintes qui lui sont appliquées. Il est possible d'épaissir cette fenêtre pour qu'elle puisse supporter de telles conditions, cependant en étant plus épaisse, elle atténue fortement les chocs et les lasers actuels ne sont pas assez puissants pour créer une onde de choc efficace. Pour utiliser cette technique, il va donc falloir attendre l'avènement des lasers de nouvelle génération NIF ou Mégajoule. Une alternative est d'utiliser une technique de second

choc, c'est-à-dire que l'on envoie une première impulsion laser suivie très rapidement d'une seconde qui comprime encore la matière déjà comprimée. C'est la courbe que nous avons indiquée sur la FIGURE 5.7 qui représente un double choc avec comme précompression une densité initiale de $0,4 \text{ g/cm}^3$ – technologiquement accessible – et un second choc déclenché à 30 GPa - 2000 K. Ces conditions doivent permettre d'explorer la région thermodynamique associée à la démixtion. Cependant, cette technique doit encore être affinée au niveau expérimental mais des premiers résultats très prometteurs indiquent que cette voie doit pouvoir être utilisée assez rapidement.

5.4.2 Dynamique de la démixtion

Pour répondre à la question de la dynamique de la démixtion au cours d'un choc, il faut étudier les aspects temporels de la démixtion et du choc. Dans nos simulations présentant les deux phases successivement – ce qui n'est pas le cas de toutes les simulations présentant une démixtion, car pour nombre d'entre elles, la phase homogène est trop instable pour être observée –, nous observons que la démixtion n'intervient qu'au bout d'une durée de l'ordre de la picoseconde. Nous nous basons là sur le temps de vie de la phase homogène (premier plateau en réflectivité). D'ailleurs, nous pouvons noter au passage que la démixtion a lieu plus rapidement dans la simulation dont la conductivité est plus élevée, ce qui tend à soutenir l'idée que c'est la différence isolant/conducteur qui est le moteur de cette séparation de phase. Il apparaît donc que l'échelle caractéristique de temps pour que la démixtion ait lieu est de l'ordre de la picoseconde. Par ailleurs, cette durée est assez peu sensible aux conditions initiales de nos simulations.

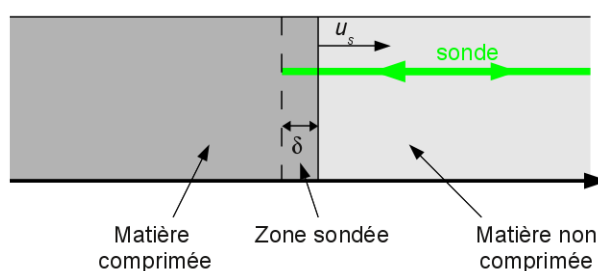


FIGURE 5.8 – Schéma d'une onde de choc et de la zone sondée par le laser sonde.

Pour ce qui est de l'expérience, on peut raisonnablement supposer que la démixtion devrait avoir lieu sur une échelle de temps comparable (voire moindre), un choc étant un événement particulièrement déstabilisateur pour le système. Il convient alors de regarder si cette échelle de temps est compatible avec les échelles du choc, car si celui-ci dure en général quelques nanosecondes, ceci ne correspond pas à l'échelle de temps sur laquelle on peut sonder la matière. En effet, le faisceau laser ne peut sonder que l'interface créée par l'onde de choc (voir la FIGURE 5.8). On peut estimer l'épaisseur sondée par le laser

en utilisant la profondeur de peau [8] :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu_0\sigma}}, \quad (5.1)$$

où ω est la pulsation de l'onde laser, σ la conductivité du matériau en aval de l'onde de choc et μ_0 la constante magnétique. Par ailleurs, le choc se déplace à une vitesse u_s qui est de l'ordre de 10 km/s (voir la FIGURE 2.8), ce qui fait que l'échelle de temps associée au choc est $\tau = \delta/u_s$. Pour une longueur d'onde de 532 nm et une conductivité de l'ordre de $1000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, on trouve que τ vaut environ 7 ps. Cette durée est donc suffisamment longue pour que la démixtion ait lieu, mais elle devrait être courte par rapport à tout effet hydrodynamique et la croissance des nanogouttelettes alors créées ne devrait pas avoir le temps de s'effectuer. Ceci nous dit que nos simulations devraient être assez représentatives de ce que l'on observe réellement dans les expériences de chocs. *A contrario*, si la croissance des gouttelettes a lieu, alors la réflectivité mesurée risque d'être différente de celle calculée car il faut alors tenir compte d'effets géométriques auxquels nous n'avons pas accès avec nos simulations à 128 particules.

5.5 Conclusion

Ainsi, l'analyse 3-D de nos simulations a permis de mettre en évidence l'existence d'une transition de phase de type démixtion dans le mélange équimolaire hydrogène-hélium. Malgré le caractère qualitatif de cette méthode, nous avons pu définir une zone de démixtion dans le diagramme P-T, zone compatible avec les prédictions de Lorenzen *et al.* [5]. Par ailleurs, nous avons pu déterminer l'impact de la démixtion sur la réflectivité du système en utilisant les simulations où les deux états homogène et hétérogène étaient visibles. Ceci nous a permis de confirmer la possibilité d'une détection de la démixtion à l'aide d'observations de la réflectivité aux longueurs d'onde couramment utilisées, dans les expériences de chocs par laser, ainsi que l'avait subodoré Hamel *et al.* [9] sans pour autant le démontrer dans une seule simulation. En outre, une estimation de la cinétique de la démixtion nous a également permis d'affirmer que celle-ci a bien le temps de se déclencher et d'être visible à l'aide de sondes laser dans ce type d'expériences. Enfin, l'étude des courbes Hugoniot donne une bonne indication de la stratégie expérimentale nécessaire pour explorer la région de démixtion du mélange équimolaire. En effet, il y a deux alternatives : soit une méthode de choc simple, ce qui nécessite une précompression de l'ordre de $0,7 \text{ g/cm}^3$ mais également des lasers beaucoup plus puissants que ceux actuellement disponibles ; soit une méthode double choc avec une précompression à $0,4 \text{ g/cm}^3$ et un second choc à 2000 K. Nous espérons donc que les expérimentateurs pourront donc confirmer cette démixtion du mélange hydrogène-hélium dans les années à venir.

Bibliographie

- [1] R. Smoluchowski. Internal structure and energy emission of Jupiter. *Nature*, 215 :691, 1967.
- [2] R. Smoluchowski. Solid-State Convection on Jupiter. *Phys. Rev. Lett.*, 25 :693, Sep 1970.
- [3] J. J. Fortney and W. B. Hubbard. Phase separation in giant planets : inhomogeneous evolution of Saturn. *Icarus*, 164(1) :228, 2003.
- [4] M. A. Morales, E. Schwegler, D. Ceperley, C. Pierleoni, S. Hamel, and K. Caspersen. Phase separation in hydrogen-helium mixtures at Mbar pressures. *PNAS*, 106(5) :1324, 2009.
- [5] W. Lorenzen, B. Holst, and R. Redmer. Demixing of hydrogen and helium at megabar pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :115701, Mar 2009.
- [6] P. Loubeyre, R. Le Toullec, and J. P. Pinceaux. Binary phase diagrams of H_2 -He mixtures at high temperature and high pressure. *Phys. Rev. B*, 36 :3723, Sep 1987.
- [7] G. I. Kerley. Équation d'état hydrogène-hélium équimolaire. Com. priv.
- [8] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 1999.
- [9] S. Hamel, M. A. Morales, and E. Schwegler. Signature of helium segregation in hydrogen-helium mixtures. *Phys. Rev. B*, 84 :165110, Oct 2011.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce manuscrit les résultats de notre investigation du mélange équimolaire hydrogène-hélium dans des conditions thermodynamiques d'intérêt pour des considérations astrophysiques et notamment pour la modélisation des intérieurs de planètes géantes. Dans ce but, nous avons effectué des simulations numériques *ab initio* de dynamique moléculaire quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité permettant une prise en compte efficace et pertinente des effets quantiques sur le cortège électronique, propres à ce type de systèmes denses. Nous avons exploré des conditions thermodynamiques allant de 10 GPa à 1000 GPa pour la pression et de 1000 K à 20000 K pour la température, ce qui correspond aux conditions rencontrées à l'intérieur de Jupiter, par exemple. Cette étude nous a permis de mettre en avant certaines propriétés physiques particulières du système ainsi que les différentes phases qu'il adopte en fonction des paramètres thermodynamiques.

Ainsi, l'analyse de la structure par le biais de la fonction de distribution radiale a montré que les transitions de dissociation du dihydrogène et de solidification de l'hélium que l'on observe et/ou prédit dans les phases pures existent aussi dans le mélange. Cependant, si la courbe de solidification de l'hélium (qui doit être vérifiée eu égard aux corrections quantiques nucléaires éventuelles) apparaît peu perturbée par la présence d'hydrogène, en revanche, la dissociation du dihydrogène, elle, est décalée vers des pressions plus élevées pour les basses températures dans le mélange équimolaire.

Par ailleurs, l'analyse des propriétés de transport a mis en évidence une transition isolant/conducteur du mélange équimolaire H-He. Cependant, celui-ci n'atteint pas un état réellement métallique, du moins pas au sens du modèle de Drude, mais à haute densité, le nombre de Lorenz tend néanmoins vers une valeur typiquement métallique. Étant données les pressions et températures considérées, ce n'est pas l'hélium qui est responsable de cette transition, celui-ci étant essentiellement atomique sur toute la gamme de paramètres considérée. C'est l'hydrogène qui, une fois ionisé, devient conducteur. Par ailleurs, à l'instar de ce qui a été trouvé pour la phase pure, nous avons noté une simultanéité entre la dissociation et la transition isolant/conducteur de l'hydrogène. En étudiant comparativement l'hydrogène pur et le mélange en fonction de la densité, nous avons pu montrer que l'hélium ne jouait qu'un rôle stérique dans la transition de dissociation. En effet, lorsque le mélange est comprimé, l'hélium joue un rôle de volume exclu pour l'hydrogène du fait de son cortège électronique et, tenant compte de ceci,

la dissociation dans le mélange a lieu pour une densité *équivalente* à celle dans la phase pure. Le décalage en pression s'explique par le fait que l'hélium contribue toutefois, lui aussi, à la pression malgré son rôle de tampon dans la dissociation. Enfin, l'hélium module la structure électronique délocalisée due à l'ionisation de l'hydrogène. Il joue le rôle d'inhibiteur de conduction électrique en étant présent au sein du fluide d'hydrogène conducteur. C'est pour cette raison que le mélange hydrogène-hélium est globalement moins conducteur que l'hydrogène pur.

Une autre transition de phase a été observée dans les simulations : la démixtion. En effet, même si elle n'apparaît pas (ou pas assez pour être visible) sur les grandeurs thermodynamiques ou les RDF, l'analyse des trajectoires des particules montre un comportement particulier du système à haute pression-basse température, assimilable à une démixtion. En effet, les trajectoires se restreignent à des zones séparées en fonction de l'espèce alors que pour le reste des paramètres, elles occupent tout l'espace indifféremment. En outre, les limites du diagramme de phase que nous avons pu estimer sont proches de celles qui ont été prédites par d'autres équipes et d'autres méthodes. Mais un point encore plus intéressant est que cette démixtion, qui se traduit par une forte séparation entre l'hydrogène et l'hélium, inhibiteur de conduction électrique, s'accompagne d'une élévation de la réflectivité globale du mélange pour des longueurs d'onde visibles ou infra-rouges. En effet, en se séparant de l'hélium, l'hydrogène devient plus conducteur car alors, la conduction électrique n'est plus (autant) affectée par la présence de l'hélium.

Or, ce changement dans la réflectivité devrait être suffisamment important pour être détecté dans une expérience de chocs par laser, même si cela nécessitera certainement quelques améliorations technologiques tant au niveau de la détection (amélioration de la calibration de la référence quartz) qu'au niveau des méthodes de compression (simple choc avec une forte précompression ou multichocs). Nos calculs des propriétés thermodynamiques ont permis d'établir des courbes Hugoniot prédictives pour les expériences. Elles permettront aussi, en étant comparées aux résultats expérimentaux, de valider (ou d'invalidier) les calculs effectués. Enfin, l'étude temporelle de la démixtion et une estimation d'ordre de grandeur des temps caractéristiques des ondes de choc nous ont permis de conclure que cette transition devrait bien être visible dans les expériences laser, car le processus de nucléation, tel que nous l'observons dans les simulations, est assez rapide comparativement à l'échelle temporelle du choc.

Enfin, nous avons également étudié les propriétés physiques du mélange hydrogène-hélium et nous les avons quantifiées, que ce soient les propriétés thermodynamiques (pression, énergie interne), les propriétés de transport (conductivité électrique, conductivité thermique, absorption optique) ou les coefficients de diffusion. Pour la plupart d'entre elles, des écarts notables ont été diagnostiqués par rapport aux modèles couramment utilisés. Il serait intéressant de voir l'impact dans les modèles planétaires. En ce qui concerne les modèles de structure (adiabatiques ou non), les écarts entre les propriétés thermodynamiques calculées par la dynamique moléculaire et celles prévues par une loi de mélange idéal à partir

de systèmes purs étant relativement faibles, il ne devrait pas y avoir une énorme modification. Sauf si la démixtion intervient et qu'elle est assez nette (immiscibilité presque totale), alors les dépendances en densité et température des grandeurs thermodynamiques seront modifiées par cette variation de concentrations, même avec une loi de mélange idéal, ce qui pourrait fortement changer la structure de la planète. En outre, dans les modèles non-adiabatiques (double-diffusifs, ...) les écarts que nous avons trouvés sur les conductivités thermiques pourraient modifier quelque peu la structure prédite actuellement. En revanche, l'influence des propriétés thermodynamiques et de transport sur les modèles d'évolution est certainement beaucoup plus importante et il va s'agir de la quantifier.

Par ailleurs, si ces résultats constituent une étape très importante car ils ont permis de mieux comprendre les mécanismes à l'œuvre dans le mélange hydrogène-hélium lors de sa transition vers un plasma dense, il n'en reste pas moins que, pour être tout à fait pertinent dans le contexte astrophysique, il va être nécessaire de poursuivre cette analyse à des concentrations plus faibles en hélium et de voir quelles différences il y a. En outre, l'absence d'une estimation de l'entropie est problématique et une solution doit être trouvée à cet égard afin de pouvoir établir une équation d'état complète du système. C'est donc vers ces deux problématiques que les prochains travaux devront s'orienter, et il s'agira également de trouver de nouvelles méthodes pertinentes pour caractériser plus finement les transitions de phase.

En outre, la technique que nous avons développée ici, doit permettre d'étudier d'autres problématiques dans le contexte des planètes géantes que ce soit dans l'établissement, à plus ou moins long terme, d'équations d'état robustes sur les espèces pures ou mélangées (hélium, eau, silicates,...), ou bien dans l'étude plus fine des solubilisations en phase dense et le problème de l'érosion des cœurs planétaires. Mais il s'agit là d'un travail de longue haleine qui nécessitera beaucoup de temps et de minutie ainsi que le développement d'expériences dans des régimes toujours plus exotiques pour permettre de corroborer les prédictions numériques et théoriques.

Enfin, les plasmas denses ne se résument pas aux planètes géantes. Un cas très intéressant et qui devrait être intensément étudié dans les années à venir est celui des naines blanches, où le mélange carbone-oxygène est totalement ionisé et dont le diagramme de phases est une clé essentielle pour pouvoir modéliser ces objets et surtout leur refroidissement qui sert de marqueur chronologique en astrophysique. Nous pouvons également citer les croûtes des étoiles à neutrons où le mélange fortement asymétrique hydrogène-fer est prédominant. Les propriétés de ce système sont encore mal connues et il sera nécessaire de l'étudier pour permettre une modélisation plus fine de ces objets compacts.

Ainsi, nous avons démontré tout l'intérêt des simulations *ab initio* pour l'exploration des systèmes denses. Il s'agit d'une étape essentielle pour permettre la modélisation à la fois de la structure et de l'évolution des objets compacts (des planètes géantes aux étoiles à neutrons). Par ailleurs, les expériences devront permettre de caractériser le système indépendamment et, par là même, de confirmer les résultats numériques. C'est donc tout un ensemble d'analyses croisées qui permettra de comprendre l'ensemble des propriétés physiques des plasmas denses.

ANNEXES



Les paramètres sans dimension d'un plasma dense

Un plasma dense peut être caractérisé par plusieurs nombres sans dimension qui permettent de déterminer la prédominance des effets quantiques, coulombiens, thermiques,... Nous allons en examiner quelques-uns dans le cas du mélange équimolaire hydrogène-hélium. Nous considérerons un plasma à température T et masse volumique ρ . Nous noterons \bar{Z} la valeur moyenne du numéro atomique – dans notre cas $\bar{Z} = 1,5$ – et \bar{m}_n la masse moyenne des noyaux – $\bar{m}_n = \bar{A}m_p = 2,5 m_p$ dans notre cas, avec m_p la masse du proton.

A.1 Paramètre de couplage

Les plasmas, quel que soit leur type, sont avant tout des objets soumis à des interactions coulombiennes. Pour déterminer l'importance de ces dernières dans la description du comportement du plasma, on définit un paramètre de couplage [1] :

$$\Gamma = \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0\bar{r}k_B T}, \quad (\text{A.1})$$

où $\bar{r} = (4\pi n/3)^{-1/3}$ est le rayon de Wigner-Seitz lorsque la densité numérique vaut n . Ce paramètre est un paramètre-clé pour l'étude du plasma à une composante (OCP pour *one-component plasma*) par exemple [2]. Lorsque Γ est grand devant 1 alors le plasma est fortement corrélé du fait des interactions coulombiennes. Inversement, s'il est petit, alors le plasma est cinétique et l'on peut alors décrire le plasma avec un modèle perturbatif par rapport aux effets thermiques prépondérants. Dans le cas du mélange hydrogène-hélium, le paramètre de couplage s'exprime :

$$\Gamma = \frac{(\bar{Z}e)^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T} \left(\frac{4\pi\rho}{3\bar{m}_n} \right)^{1/3} \sim 227 \frac{\bar{Z}^2}{\bar{A}^{1/3}} \frac{\rho(\text{g/cm}^3)^{1/3}}{T(\text{kK})}, \quad (\text{A.2})$$

et les valeurs dans la gamme de densité-température qui nous intéresse sont tracées sur la FIGURE A.1. On observe que, partout dans cette gamme de paramètres, le plasma est fortement corrélé par les interactions coulombiennes ainsi que l'on pouvait *a priori* l'imaginer.

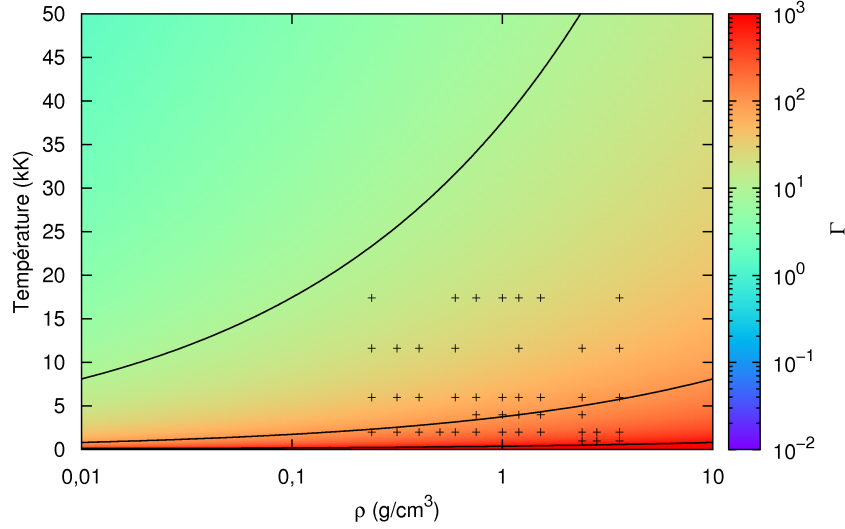


FIGURE A.1 – Paramètre de couplage en fonction de la masse volumique et de la température pour un mélange équimolaire hydrogène-hélium. Les croix noires correspondent aux points de simulation que nous avons étudiés et les courbes noires sont des isocontours pour chaque puissance de dix.

A.2 Longueur de De Broglie

Par ailleurs, lorsque la densité devient importante, le plasma peut présenter un fort caractère quantique qu'il faut caractériser. Une première grandeur est la longueur d'onde thermique de De Broglie qui s'exprime, pour des particules de masse m [3] :

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}. \quad (\text{A.3})$$

Cette longueur d'onde est un indicateur de l'échelle caractéristique à partir de laquelle les effets quantiques vont devenir importants dans la description des degrés de libertés translationnels. On peut comparer cette longueur d'onde à l'espacement typique entre les particules a . Ainsi, dans le plasma équimolaire H-He, on a respectivement pour les noyaux et les électrons :

$$\frac{\lambda_n}{a_n} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{\bar{m}_n k_B T}} \left(\frac{\rho}{\bar{m}_n} \right)^{1/3} \sim 0,404 \frac{\rho(\text{g/cm}^3)^{1/3}}{\bar{A}^{5/6} T(\text{kK})^{1/2}} \quad (\text{A.4})$$

$$\text{et } \frac{\lambda_e}{a_e} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m_e k_B T}} \left(\frac{\rho}{\bar{Z}\bar{m}_n} \right)^{1/3} \sim 19,9 \frac{\rho(\text{g/cm}^3)^{1/3}}{\bar{A}^{1/3} T(\text{kK})^{1/2}}. \quad (\text{A.5})$$

Une carte de ce rapport dans l'espace $\rho-T$ est tracée en FIGURE A.2. On observe que pour les noyaux, le rapport est plutôt inférieur à 1 sur la gamme de paramètres explorée par nos simulations mais que pour les électrons, la longueur de De Broglie est supérieure à l'espacement typique indiquant une prédominance des effets quantiques.

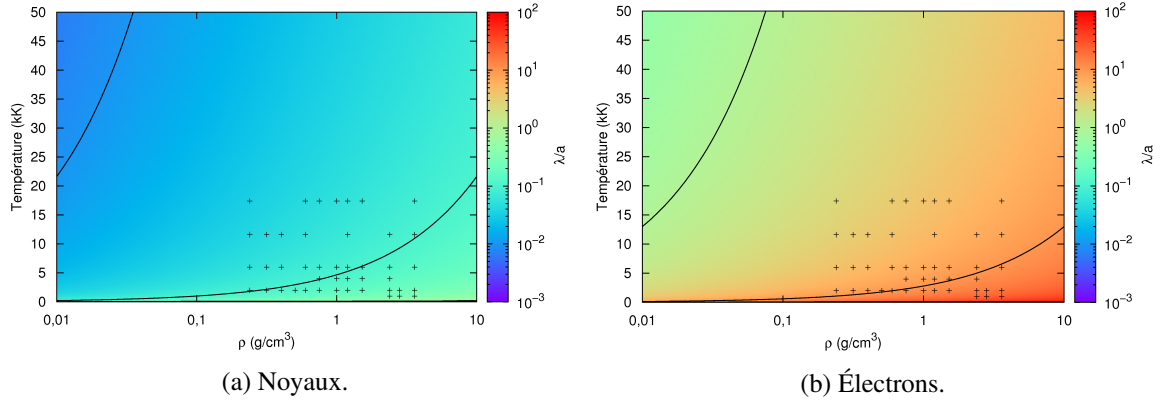


FIGURE A.2 – Rapport entre la longueur d'onde thermique de De Broglie et l'espacement typique entre les particules dans le plasma équimolaire hydrogène-hélium en fonction de la masse volumique ρ et de la température T . La figure de gauche concerne les noyaux et celle de droite, les électrons. Les croix noires correspondent aux points de simulation que nous avons étudiés et les courbes noires sont des isocontours pour chaque puissance de dix.

A.3 Énergie de Fermi

Une autre grandeur importante est l'énergie de Fermi du gaz d'électrons. Pour un calcul d'ordre de grandeur, nous utiliserons l'approximation d'un gaz de fermions dégénérés, et, en notant n la densité numérique, on a [4] :

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (\text{A.6})$$

En comparant cette énergie à l'énergie thermique $k_B T$, on obtient une indication de la dégénérescence du système électronique et donc, là-encore, de l'importance des effets quantiques sur le système. En fonction de ρ et T , le rapport donne :

$$\frac{\epsilon_F}{k_B T} = \frac{\hbar^2}{2m_e k_B T} \left(3\pi^2 \bar{Z} \frac{\rho}{\bar{m}_n} \right)^{2/3} \sim 300 \frac{\bar{Z}^{2/3}}{\bar{A}} \frac{\rho(\text{g/cm}^3)^{1/3}}{T(\text{kK})}. \quad (\text{A.7})$$

L'estimation dans le cas du mélange hydrogène-hélium est présentée sur la FIGURE A.3. Celle-ci montre que dans toute la gamme de densité-température explorée, les électrons ont un comportement dégénéré, propre aux plasmas denses [5]. C'est, à nouveau, un indicateur de l'importance des effets quantiques sur le plasma. Dans la gamme qui nous intéresse, un traitement quantique des électrons est donc définitivement nécessaire et il devra tenir compte de la dégénérescence électronique.

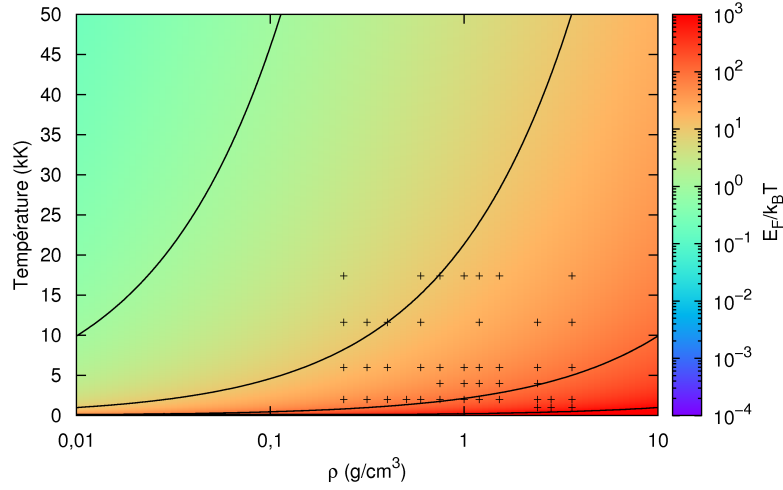


FIGURE A.3 – Rapport entre l'énergie de Fermi électronique et l'énergie thermique dans le plasma équimolaire hydrogène-hélium en fonction de la masse volumique ρ et de la température T . Les croix noires correspondent aux points de simulation que nous avons étudiés et les courbes noires sont des isocontours pour chaque puissance de dix.

En outre, à partir de l'énergie de Fermi, on peut définir un paramètre de couplage quantique pour les électrons R_s , qui correspond au rapport entre l'énergie coulombienne et l'énergie de Fermi [6] $R_s = e^2 / 4\pi\epsilon_0 \bar{r} \epsilon_F$. Dans le cas de l'hydrogène-hélium, on a l'expression suivante :

$$R_s = \frac{4^{1/3}}{6\pi^2\epsilon_0} \frac{e^2 m_e}{\hbar^2 (\bar{Z}\rho/\bar{m}_n)^{1/3}} \sim 0,755 \left(\frac{\bar{A}}{\bar{Z}} \right)^{1/3} \rho(\text{g/cm}^3)^{-1/3}. \quad (\text{A.8})$$

Cette expression ne dépend pas de la température car nous avons fait l'approximation d'une énergie de Fermi à température nulle. Les résultats sont présentés en FIGURE A.4. Ils montrent un rapport à peu près égal entre les effets de dégénérescence et les effets coulombiens ce qui indique bien qu'il est impossible de les dissocier dans l'étude du système électronique.

A.4 Paramètre quantique ionique

Dans les plasmas quantiques, un autre paramètre est important en ce qui concerne la dynamique des ions. Il s'agit du rapport η défini comme [6] :

$$\eta = \frac{\hbar\omega_p}{k_B T} = \frac{\hbar}{k_B T} \left(\frac{n(Ze)^2}{\epsilon_0 m_n} \right)^{1/2} \sim 10,1 \frac{Z}{A^{1/2}} \frac{n(\text{\AA}^{-3})^{1/2}}{T(\text{kK})}. \quad (\text{A.9})$$

Ce rapport est un paramètre essentiel dans le développement de Wigner-Kirkwood [6]. Dans le cas de l'hydrogène et de l'hélium, nous avons tracé les valeurs sur la FIGURE A.5. Les valeurs sont identiques pour l'hydrogène et pour l'hélium (rapport Z^2/A constant) lorsqu'on les trace en fonction de la den-

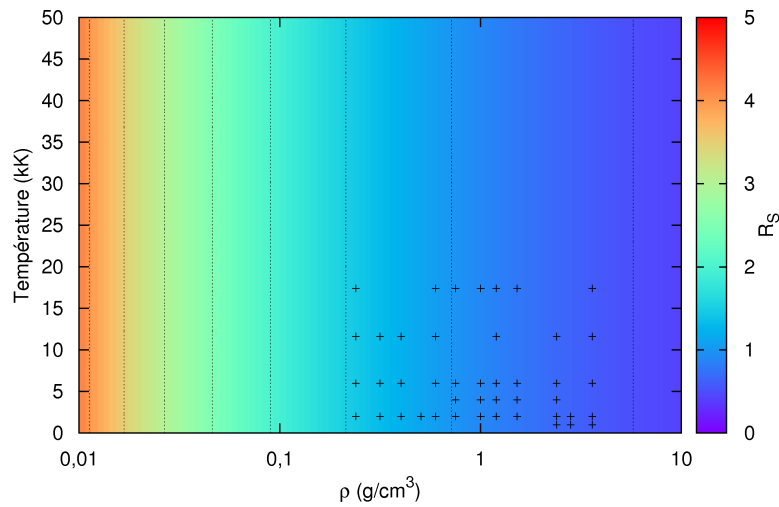


FIGURE A.4 – Rapport R_s entre l'énergie coulombienne et l'énergie de Fermi pour les électrons dans le plasma équimolaire hydrogène-hélium en fonction de la masse volumique ρ et de la température T . Les croix noires correspondent aux points de simulation que nous avons étudiés et les courbes noires sont des isocontours par pas de 0,5.

sité numérique. Il apparaît que dans nos simulations, le paramètre commence à être proche de 1 ce qui tenderait à indiquer qu'une analyse plus fine des effets quantiques doit être effectuée. Il faut cependant moduler le propos car, dans les conditions explorées, l'hélium n'est pas ionisé mais neutre ; il faudrait donc s'interroger sur la pertinence du paramètre η et regarder plus précisément quelles sont les corrections à apporter.

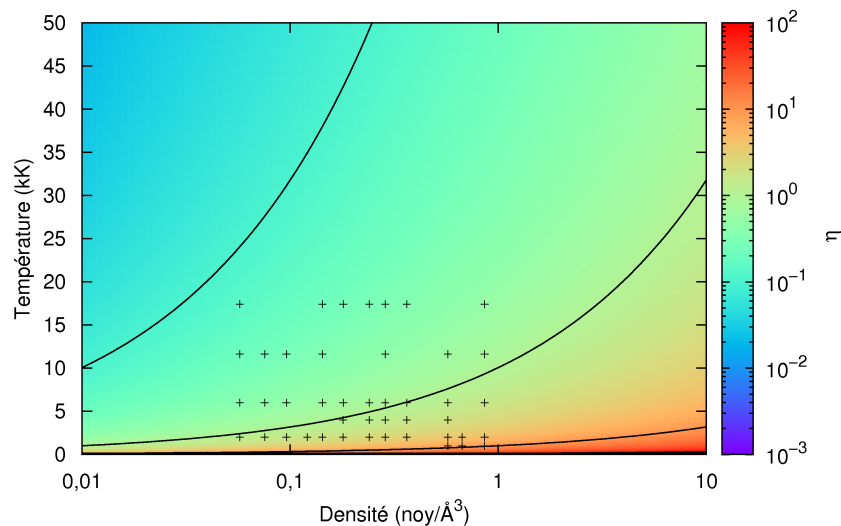


FIGURE A.5 – Paramètre quantique ionique η en fonction de la densité numérique et de la température pour l'hydrogène ou l'hélium (les valeurs sont les mêmes). Les croix noires correspondent aux points de simulation que nous avons étudiés et les courbes noires sont des isocontours pour chaque puissance de dix.

A.5 Le mélange hydrogène-hélium comme plasma dense

Ainsi, ces différents paramètres montrent bien que le mélange hydrogène-hélium dans les conditions que nous étudions présente toutes les caractéristiques d'un plasma dense. En effet, il est fortement couplé au niveau coulombien ($\Gamma \gg 1$) et partiellement quantique ($\lambda_n/a_n < 1$ mais $\lambda_e/a_e > 1$). Par ailleurs, le système électronique présente une dégénérescence élevée ($\epsilon_{F,e}/k_B T \gg 1$) et le rapport entre l'énergie potentielle et l'énergie de Fermi des électrons montre que l'on ne peut pas traiter les effets coulombiens perturbativement ($R_s \sim 1$). Tout ceci indique qu'il est nécessaire de prendre en compte les effets quantiques et de dégénérescence au moins pour les électrons si l'on souhaite une description réaliste du système. En revanche, les noyaux ont plutôt un comportement classique, même si ceci doit être modulé par le fait que le paramètre η est proche de 1.

Bibliographie

- [1] E. L. Pollock and J. P. Hansen. Statistical mechanics of dense ionized matter. II. Equilibrium properties and melting transition of the crystallized one-component plasma. *Phys. Rev. A*, 8 :3110, 1973.
- [2] S. G. Brush, H. L. Sahlin, and E. Teller. Monte-Carlo study of a one-component plasma. I. *J. Chem. Phys.*, 45 :2102, 1966.
- [3] B. Diu, G. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Physique statistique*. Hermann, 1989.
- [4] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Physique des solides*. EDP Sciences, 2002.
- [5] S. Eliezer, A. Ghatak, and H. Hora. *Fundamentals of Equations of State*. World Scientific Publishing, 2002.
- [6] G. Chabrier. Quantum effects in dense coulombic matter : application to the cooling of white dwarfs. *Astrophys. J.*, 414 :195, 1993.

Onde de choc et relations de Rankine-Hugoniot

B.1 Équations de Rankine-Hugoniot

Lorsqu'une onde de choc traverse la matière, une discontinuité apparaît dans les grandeurs thermodynamiques. Toutefois, les propriétés entre amont et aval ne sont pas indépendantes et il est possible de déterminer les caractéristiques en aval du choc en connaissant celles en amont. C'est ce que nous allons montrer en établissant les équations de Rankine-Hugoniot.

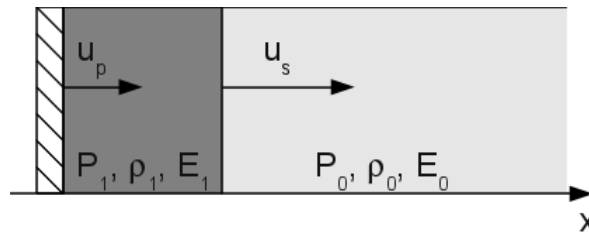


FIGURE B.1 – Schéma d'une onde de choc.

Considérons une onde de choc stationnaire se propageant dans un fluide au repos de pression P_0 , masse volumique ρ_0 et énergie spécifique E_0 . Dans le référentiel du laboratoire, l'onde de choc se déplace comme sur le schéma de la FIGURE B.1 à la vitesse u_s en laissant derrière elle un fluide caractérisé par P_1 , ρ_1 et E_1 . On peut considérer que cette onde de choc est créée par l'avancée d'un piston à vitesse u_p . On notera, par ailleurs, S la section du fluide.

Pour appliquer les lois de conservation au fluide [1, 2], nous allons changer de référentiel et considérer – comme indiqué sur le schéma de la FIGURE B.2 – un élément de volume $ABCD$ qui se déplace avec la discontinuité. On note u_0 (resp. u_1) la vitesse du fluide qui traverse la face BC (resp. AD). On suppose que l'élément de volume est suffisamment étendu pour que le fluide traversant les faces AD et BC soit à l'équilibre thermodynamique.

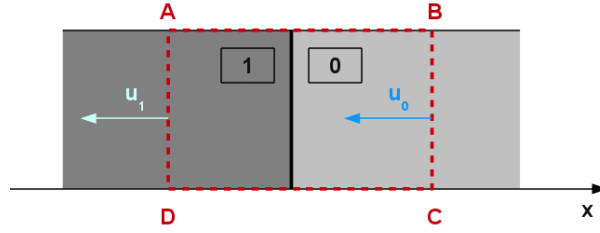


FIGURE B.2 – Élément de volume entourant la discontinuité dans le référentiel de l'onde de choc.

La première loi de conservation concerne le flux de masse qui traverse l'élément de volume $ABCD$.

On a :

$$\rho_1 u_1 S - \rho_0 u_0 S = 0. \quad (\text{B.1})$$

La continuité du flux d'impulsion impose, par ailleurs :

$$P_1 S + \rho_1 u_1^2 S = P_0 S + \rho_0 u_0^2 S. \quad (\text{B.2})$$

Enfin, la loi de conservation de l'énergie prend la forme suivante [2], qui fait intervenir l'énergie cinétique, l'énergie interne et le travail des forces de pression :

$$\rho_1 u_1 S \left(\frac{u_1^2}{2} + E_1 + \frac{P_1}{\rho_1} \right) = \rho_0 u_0 S \left(\frac{u_0^2}{2} + E_0 + \frac{P_0}{\rho_0} \right). \quad (\text{B.3})$$

Après un peu d'algèbre, en utilisant les équations (B.1) et (B.2) dans (B.3), on obtient [1] :

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_1} \right) (P_0 + P_1), \quad (\text{B.4})$$

qui est une équation purement thermodynamique qui ne fait plus intervenir la dynamique du choc. Pour accéder à celle-ci, il faut de nouveau changer de référentiel et revenir à un observateur dans le référentiel du laboratoire. Nos hypothèses de départ sur les vitesses du fluide et du choc imposent les deux relations $u_0 = -u_s$ et $u_1 = u_p - u_s$. En insérant celles-ci dans les équations (B.1) et (B.2), on a :

$$1 - \frac{\rho_0}{\rho_1} = \frac{u_p}{u_s} \quad (\text{B.5})$$

$$P_1 - P_0 = \rho_0 u_s u_p. \quad (\text{B.6})$$

On a donc, au final, un système de trois équations dynamiques et thermodynamiques qui relient les

propriétés amont et aval du fluide au cours d'un choc [1] :

$$1 - \frac{\rho_0}{\rho_1} = \frac{u_p}{u_s}, \quad (\text{B.7})$$

$$P_1 - P_0 = \rho_0 u_s u_p, \quad (\text{B.8})$$

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_1} \right) (P_0 + P_1). \quad (\text{B.9})$$

On peut donc, connaissant les propriétés devant le choc, déterminer celles après son passage. Pour des prédictions de résultats expérimentaux on trace une courbe Hugoniot pour une condition initiale donnée (ρ_0, P_0) et on trace la pression P en fonction de la compression $\eta = \rho_1/\rho_0$.

B.2 Illustration sur le cas du gaz parfait

Pour illustrer simplement la forme qualitative des courbes Hugoniot, on peut s'intéresser au cas des gaz parfaits. Soit γ l'indice adiabatique du gaz. On a alors les deux relations suivantes entre énergie spécifique E , température T , pression P , masse volumique ρ et masse moyenne des particules m_p :

$$E = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{k_B T}{m_p}, \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{P}{\rho} = \frac{k_B T}{m_p}. \quad (\text{B.11})$$

En insérant ces deux équations dans l'équation (B.9) on a

$$\frac{1}{\gamma - 1} \left(\frac{P_1}{\rho_1} - \frac{P_0}{\rho_0} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_0} \right) (P_1 + P_0) = 0, \quad (\text{B.12})$$

soit, en posant la compression $\eta = \rho_1/\rho_0$, et après factorisation :

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{(\gamma + 1)\eta - (\gamma - 1)}{(\gamma + 1) - \eta(\gamma - 1)}. \quad (\text{B.13})$$

Cette dernière équation est très instructive car le dénominateur peut s'annuler indiquant une asymptote verticale de la courbe Hugoniot. Ainsi, pour le gaz parfait, la compression varie de 1 à $\frac{\gamma+1}{\gamma-1}$, valeur pour laquelle la pression tend vers l'infini. Si l'on considère le cas du gaz parfait monoatomique, alors $\gamma = 5/3$ et on trouve $\eta_{\max} = 4$. Maintenant, pour un gaz parfait diatomique, il y a deux degrés de liberté supplémentaires, donc $\gamma = 7/5$ ce qui donne $\eta_{\max} = 6$... Ceci indique que plus le nombre de degrés de liberté est élevé, plus le fluide est compressible le long d'un Hugoniot.

Enfin, il est intéressant de noter que, quel que soit le système, aussi corrélé soit-il à basse température, à haute température, ce sont les effets cinétiques qui prédominent. On a donc toujours le gaz parfait

comme comportement limite¹. Par ailleurs, les systèmes polyatomiques reposent sur des liaisons chimiques. Or, sous l'effet de la température, celles-ci se brisent et l'on retrouve un comportement de type gaz parfait monoatomique. Ainsi, pour toute courbe Hugoniot, de tout système physique, il existe une asymptote pour une compression $\eta_{\text{lim}} = 4$! En revanche, pour les systèmes physiques quelconques, cette asymptote ne se réalise pas pour une compression maximale. En effet, pour des pressions intermédiaires, en fonction des degrés de liberté internes, des différents « réservoirs » d'énergie interne et des effets dus aux interactions, une compression de 4 peut être dépassée. Pour illustrer ceci, les courbes Hugoniot des gaz parfaits monoatomique et diatomique ont été tracées sur la FIGURE B.3. Les cas hypothétiques d'une espèce diatomique qui se dissocie pour différentes températures T_{dissoc} ont également été tracées. On remarque que si la température de dissociation est faible, on ne dépasse pas $\eta = 4$, en revanche, si les degrés de liberté internes existent à des températures plus élevées, alors on dépasse largement cette compression, mais la limite asymptotique est toujours de 4.

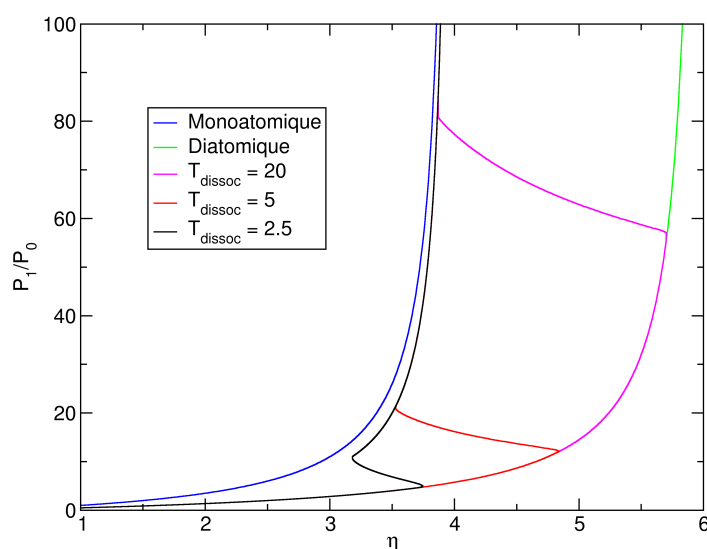


FIGURE B.3 – Courbes Hugoniot des gaz parfaits monoatomique et diatomique. Les courbes associées à un gaz parfait diatomique présentant une dissociation à différentes températures sont également tracées.

1. En fait, si le système présente un volume exclu comme dans le modèle des sphères dures, on n'atteint pas tout à fait la limite du gaz parfait car la compression est alors contrainte par cet effet d'exclusion.

Bibliographie

- [1] Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer. *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. Dover Publications, 2002.
- [2] L. Landau and E. Lifchitz. *Mécanique des fluides*, volume 6 of *Physique Théorique*. MIR, 1989.



La fonction radiale de distribution

C.1 Définition de la fonction radiale de distribution (RDF) dans l'ensemble canonique

Nous allons montrer comment définir proprement la fonction radiale de distribution pour un système de N particules dont les positions sont données par le $3N$ -uplet $\mathbf{R}^N = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ et qui sont placées dans un volume V . On note ϱ la densité numérique associée. On supposera par ailleurs que ce système est homogène et isotrope, et qu'il est en équilibre avec un thermostat à la température $T = (k_B \beta)^{-1}$. On note \mathcal{Q}_N , la fonction de partition canonique du système et V son volume. On définit alors la densité à n -particules comme [1] :

$$\begin{aligned} \rho_N^{(n)}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) &= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{h^{3N} N! \mathcal{Q}_N} \int \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{R}^N)) d\mathbf{R}_{n+1} \dots d\mathbf{R}_N, \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \int \exp(-\beta U(\mathbf{R}^N)) d\mathbf{R}_{n+1} \dots d\mathbf{R}_N, \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

où U est l'énergie potentielle d'interaction entre les particules (même notation qu'au Chapitre 1) et \mathcal{Z}_N est l'intégrale configurationnelle du système :

$$\mathcal{Z}_N = \int \exp(-\beta U(\mathbf{R}^N)) d\mathbf{R}^N. \quad (\text{C.2})$$

La définition implique directement que :

$$\int \rho_N^{(n)}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) d\mathbf{R}^n = \frac{N!}{(N-n)!}, \quad (\text{C.3})$$

et notamment :

$$\int \rho_N^{(1)}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = N. \quad (\text{C.4})$$

Dans le cas d'un fluide homogène, on a par ailleurs, $\rho_N^{(1)}(\mathbf{R}) = \varrho$.

On définit alors la fonction de distribution à n particules par :

$$g_N^{(n)}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n)}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\mathbf{R}_i)}. \quad (\text{C.5})$$

Ainsi, si on s'intéresse maintenant au cas $n = 2$, dans un système homogène, on a :

$$g_N^{(2)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \varrho^{-2} \rho_N^{(2)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = V^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right) \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \int \exp(-\beta U(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_N)) d\mathbf{R}_3 \dots d\mathbf{R}_N. \quad (\text{C.6})$$

Cette expression peut s'étendre au cas de mélanges de plusieurs espèces. La fonction de distribution de paire peut alors être calculée par couple d'espèce (α, β) et son expression devient celle indiquée (3.7) au chapitre 3 [2, 3] :

$$g_{\alpha,\beta}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} V^2 \left(1 - \frac{\delta_{\alpha,\beta}}{N_\beta}\right) \int \exp(-\beta U(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_N)) d\mathbf{R}_3 \dots d\mathbf{R}_N, \quad (\text{C.7})$$

où N_β est le nombre de noyaux de l'espèce β .

Dans le cas d'un mélange homogène et isotrope, cette fonction ne dépend réellement que de la distance $R = |\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$. On définit alors la fonction *radiale* de distribution comme :

$$g_{\alpha,\beta}(R) \equiv g_{\alpha,\beta}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'). \quad (\text{C.8})$$

C'est cette fonction qui permet de caractériser la structure du milieu. Elle donne des indications sur le caractère organisé ou non du système, sur son état gazeux, liquide ou solide notamment. Quelques exemples sont évoqués dans [1, 4].

C.2 Discrétisation de la RDF pour une application numérique

Pour appliquer l'expression (C.8), il est nécessaire de la discrétiser pour obtenir une forme numériquement utilisable. Pour ceci, il faut revenir à la définition de la densité à 2-particules. Nous allons regarder le cas à une seule espèce que nous généraliserons seulement à la fin. On a :

$$\begin{aligned} \rho_N^{(2)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') &= N(N-1) \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \int \exp(-\beta U(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_N)) d\mathbf{R}_3 \dots d\mathbf{R}_N \\ &= N(N-1) \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \int \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_1) \delta(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_2) \exp(-\beta U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)) d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_N \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Or, les particules de ce système sont indiscernables, et si on change l'indice des particules dans les fonctions de Dirac, on obtient le même résultat. Ainsi, on peut transformer l'expression précédente en une somme sur tous les indices, ce qui a pour effet de faire disparaître le facteur $N(N-1)$:

$$\rho_N^{(2)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \int \left(\sum_{i \neq j}^N \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i) \delta(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_j) \right) \exp(-\beta U(\mathbf{R}^N)) d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_N. \quad (\text{C.11})$$

Par suite, en insérant (C.11) dans (C.6), on a pour la fonction de distribution de paire :

$$g_N^{(2)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \frac{1}{\varrho} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i \neq j}^N \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i) \delta(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_j) \right\rangle_c, \quad (\text{C.12})$$

où $\langle \cdot \rangle_c$ est l'opérateur de moyenne statistique :

$$\langle A \rangle_c = \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \int A(\mathbf{R}^N) \exp(-\beta U(\mathbf{R}^N)) d\mathbf{R}^N. \quad (\text{C.13})$$

On peut alors montrer, par intégration sur le volume, que, dans le cas d'un mélange à la fois homogène et isotrope, la fonction radiale de distribution s'exprime :

$$g(R) = \frac{1}{\varrho} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i \neq j}^N \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j + \mathbf{R}_i) \right\rangle_c. \quad (\text{C.14})$$

La généralisation à plusieurs espèces est alors la suivante :

$$g_{\alpha,\beta}(R) = \frac{V}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{\substack{i \in \{i\}_\alpha \\ j \in \{j\}_\beta}} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j) \right\rangle_c, \quad (\text{C.15})$$

où $\{i\}_\alpha$ est l'ensemble des indices des noyaux de type α au nombre de N_α . C'est cette forme qui permet une utilisation numérique dans les simulations de dynamique moléculaire, et ce pour deux raisons. La première est qu'il s'agit juste de compter pour chaque particule i de type α le nombre de ses voisins de type β à une distance R : c'est le sens de la formule (3.10) du paragraphe 3.3.1. La deuxième est que, sous réserve d'une hypothèse d'ergodicité, la moyenne $\langle \cdot \rangle_c$ est identique à une moyenne temporelle sur les trajectoires physiques explorées par le système.

On peut donc obtenir la fonction radiale de distribution du système à l'équilibre grâce aux simulations de dynamique moléculaire.

Bibliographie

- [1] J.-P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press, second edition, 1986.
- [2] G. Ali Mansoori. Radial Distribution Functions and their role in modeling of mixtures behavior. *Fl. Phase Equil.*, 87 :1, 1993.
- [3] E. Matteoli and G. Ali Mansoori. A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures. *J. Chem. Phys.*, 103 :4672, September 1995.
- [4] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*. Academic Press, 2002.



Paramétrage des isochores pour le calcul des courbes Hugoniot du mélange hydrogène-hélium

Pour calculer les courbes Hugoniot, nous avons besoin de connaître l'évolution non discrétisée (au moins pour la température) des grandeurs thermodynamiques. Nous avons donc effectué une modélisation sous forme polynômiale de la pression, de l'énergie totale et de l'enthalpie (cette dernière n'est pas nécessaire pour les calculs de courbes Hugoniot, mais elle permet une vérification complémentaire) le long d'isochores en fonction de la température. Nous avons adopté une forme cubique qui donne une dépendance tout à fait fidèle en la température. Pour une grandeur thermodynamique A_ρ le long de l'isochore de masse volumique ρ , on a :

$$A_\rho(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3. \quad (\text{D.1})$$

Nous donnons les résultats de ces modélisations dans les tableaux suivants, ainsi que le paramètre de corrélation R lorsque le nombre de points utilisés est suffisant. Les unités sont telles que la masse volumique est exprimée en g/cm^3 , la température en K, la pression en GPa et l'énergie et l'enthalpie en Ha/noyau.

| ρ | Modélisation de la pression | | | | |
|--------|-----------------------------|----------------|------------------|------------------|----------|
| | a_0 | a_1 | a_2 | a_3 | R |
| 0,40 | 2,71 | $7,76.10^{-4}$ | $2,36.10^{-7}$ | $-1,42.10^{-11}$ | |
| 0,60 | 9,38 | $3,32.10^{-3}$ | $-7,71.10^{-8}$ | $2,30.10^{-12}$ | |
| 0,75 | 18,6 | $4,33.10^{-3}$ | $-5,67.10^{-8}$ | $9,04.10^{-13}$ | 0,999900 |
| 0,90 | 35,6 | $4,35.10^{-3}$ | $-1,41.10^{-8}$ | $2,75.10^{-13}$ | 0,999997 |
| 0,95 | 44,4 | $4,05.10^{-3}$ | $9,75.10^{-9}$ | $-3,11.10^{-14}$ | |
| 1,00 | 43,7 | $6,11.10^{-3}$ | $-1,11.10^{-7}$ | $2,38.10^{-13}$ | 0,999967 |
| 1,10 | 62,2 | $5,19.10^{-3}$ | $-6,12.10^{-10}$ | $1,47.10^{-13}$ | |
| 1,20 | 71,6 | $6,59.10^{-3}$ | $-4,35.10^{-8}$ | $5,69.10^{-13}$ | 0,999960 |
| 1,40 | 102 | $8,68.10^{-3}$ | $-8,65.10^{-8}$ | $1,07.10^{-12}$ | |

TABLE D.1 – Modélisation polynômiale de la pression en fonction de la température le long d'isochores.

| ρ | Modélisation de l'énergie totale | | | | |
|--------|----------------------------------|----------------|------------------|------------------|----------|
| | a_0 | a_1 | a_2 | a_3 | R |
| 0,40 | -1,737 | $9,43.10^{-6}$ | $-5,26.10^{-10}$ | $3,14.10^{-14}$ | |
| 0,60 | -1,730 | $5,25.10^{-6}$ | $3,27.10^{-10}$ | $-1,18.10^{-14}$ | |
| 0,75 | -1,731 | $8,19.10^{-6}$ | $-4,38.10^{-11}$ | $7,98.10^{-16}$ | 0,999971 |
| 0,90 | -1,726 | $8,80.10^{-6}$ | $-7,90.10^{-11}$ | $1,35.10^{-15}$ | 0,999997 |
| 0,95 | -1,728 | $9,33.10^{-6}$ | $-9,28.10^{-11}$ | $1,34.10^{-15}$ | |
| 1,00 | -1,722 | $8,49.10^{-6}$ | $-5,25.10^{-11}$ | $8,13.10^{-16}$ | 0,999995 |
| 1,10 | -1,713 | $8,15.10^{-6}$ | $-4,50.10^{-11}$ | $7,30.10^{-16}$ | |
| 1,20 | -1,714 | $8,92.10^{-6}$ | $-6,98.10^{-11}$ | $9,64.10^{-16}$ | 0,999994 |
| 1,40 | -1,698 | $8,09.10^{-6}$ | $-3,43.10^{-11}$ | $5,16.10^{-16}$ | |

TABLE D.2 – Modélisation polynômiale de l'énergie totale en fonction de la température le long d'isochores.

| ρ | Modélisation de l'enthalpie | | | | |
|--------|-----------------------------|----------------|------------------|------------------|----------|
| | a_0 | a_1 | a_2 | a_3 | R |
| 0,40 | -1,731 | $1,13.10^{-5}$ | $4,29.10^{-11}$ | $-2,78.10^{-14}$ | |
| 0,60 | -1,716 | $1,10.10^{-5}$ | $1,60.10^{-10}$ | $-6,78.10^{-14}$ | |
| 0,75 | -1,707 | $1,37.10^{-5}$ | $-1,17.10^{-10}$ | $1,98.10^{-16}$ | 1 |
| 0,90 | -1,688 | $1,34.10^{-5}$ | $-9,39.10^{-11}$ | $1,64.10^{-15}$ | 1 |
| 0,95 | -1,683 | $1,34.10^{-5}$ | $-8,29.10^{-11}$ | $1,31.10^{-15}$ | |
| 1,00 | -1,678 | $1,36.10^{-5}$ | $-8,79.10^{-11}$ | $1,34.10^{-16}$ | 0,999997 |
| 1,10 | -1,659 | $1,27.10^{-5}$ | $-5,03.10^{-11}$ | $8,58.10^{-16}$ | |
| 1,20 | -1,657 | $1,42.10^{-5}$ | $-1,05.10^{-10}$ | $1,42.10^{-16}$ | 0,999996 |
| 1,40 | -1,621 | $1,29.10^{-5}$ | $-4,47.10^{-11}$ | $6,64.10^{-16}$ | |

TABLE D.3 – Modélisation polynômiale de l'enthalpie en fonction de la température le long d'isochores.